N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A.O.9059

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Pierre COTTON

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES POLYMERES EN SOLUTION PAR DIFFUSION DE NEUTRONS AUX PETITS ANGLES

Soutenue le 13 novembre 1973, devant la Commission d'Examen

Mlle	M.L.	JOSIEN	Président
MM.	A.	HERPIN	
	H.	BENOIT	Examinateurs
	P.G.	de GENNES	
	G.	JANNINK	

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A.O.9059

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Pierre COTTON

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES POLYMERES EN SOLUTION PAR DIFFUSION DE NEUTRONS AUX PETITS ANGLES

Soutenue le 13 novembre 1973, devant la Commission d'Examen

Mlle	M.L.	JOSIEN	Président
MM.	A.	HERPIN	
	H.	BENOIT	Examinateurs
	P.G.	de GENNES	
	G.	JANNINK	

UNIV.
LEIDEN,
BBL.

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été élaborée au C. E. N. Saclay dans le Service de Physique des Solides et de Résonance Magnétique dirigé par Monsieur A. HERPIN et par Monsieur J. WINTER, je les remercie de m'y avoir accueilli et des facilités de travail qu'ils nous ont procurées. J'ai été intégré dans le Laboratoire de Diffusion Inélastique de Neutrons et je suis très reconnaissant à ses membres : Messieurs H. BOURDONNAY, A. BOUSQUET, D. CRIBIER, B. FARNOUX, A. FEUILLATRE, B. HENNION, J. JACQUIER, G. JANNINK, R. KAHN, D. MONS, J. MONS, Madame F. MOUSSA, Messieurs G. PARETTE, G. PEPY, J. P. TROTIN, L. ROULEAU et R. OBER d'avoir développé et entretenu un très large échange d'idées qui a beaucoup enrichi mes connaissances de la physique et de la technique neutronique. Je remercie particulièrement Monsieur D. CRIBIER des conseils donnés lors de nos expériences ainsi que du soin qu'il a apporté à la lecture critique de cet exposé.

Je suis également très reconnaissant à Messieurs H. BENOIT, C. PICOT et C. STRAZIELLE du Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg qui m'ont initié, lors de discussions et d'expériences, aux moyens d'étude de la physique des polymères. Nous leurs devons les échantillons que nous avons utilisés ainsi que la possibilité de comparer leurs résultats expérimentaux aux nôtres.

Je remercie Mademoiselle M. L. JOSIEN, Messieurs A. HERPIN, H. BENOIT et P. G. de GENNES de l'intérêt qu'ils portent à ce travail et d'avoir bien voulu accepter d'être membre du jury.

La dactylographie de ce texte est dû aux soins attentifs des membres du Groupe de Madame PORNEUF ; qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Ce travail est le fruit d'une étroite et constante collaboration avec Messieurs B. FARNOUX et G. JANNINK, mes camarades de travail. Ils m'ont toujours apporté le soutient sans réserve de leurs solides connaissances et je ne saurais terminer ce châpitre sans leur exprimer ma profonde gratitude.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543927_0013

SOMMAIRE

CHAPITRE I - INTRODUCTION 3

CHAPITRE II - SECTION DE DIFFUSION : FACTEUR DE CONTRASTE 5

I - Solutions binaires d'atomes 5

1 - Expression générale 5
2 - Diffusion aux petits angles - Hypothèses d'incompressibilité 7

II - Extension aux solutions moléculaires 9

III Polymère en solution 11

1 - Section efficace 11
2 - Evaluation du rapport signal sur bruit 12
3 - Application numérique 13
4 - Discussion de quelques résultats expérimentaux 16
5 - Comparaison avec la diffusion de R.X. 18

CHAPITRE III - APPAREILLAGE 19

I - Description du faisceau de neutron initial 19

1 - Le tube conducteur de neutrons B.I. 20
2 - La source froide 21

II - Montage expérimental 23

1 - Principe et description 23
2 - Résultats expérimentaux 24

III - Intérêt et domaine d'application 25

CHAPITRE IV - ETUDE DE SOLUTIONS DILUEES ET SEMI-DILUEES 27

I - Rappel théorique 27

1 - Paramètres observables et vecteur de diffusion 27

a - Chaîne idéale 28
b - Chaîne flexible réelle 29
c - Techniques de mesure 32

2 - Influence de la concentration 33

a - Régime dilué 34
b - Régime semi-dilué 37
c - Régime intermédiaire 40

II - Résultats expérimentaux 41

1 - Conditions expérimentales 42
2 - Analyse des résultats de diffusion 43
3 - Précision des résultats de diffusion de neutrons 45
4 - Analyse des mesures de pression osmotique 46

III - Discussion des résultats 48

1 - L'approximation lorentzienne 48
2 - Le régime semi-dilué 50
3 - Le régime intermédiaire 52
4 - Symboles du Chapitre IV 52

CHAPITRE V - CONCLUSION ET PERSPECTIVES 54

ANNEXE I - 57
ANNEXE II - 60
REFERENCES 64
LEGENDES DES FIGURES 70

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Les dimensions caractérisant les polymères en solutions sont obtenues essentiellement à l'aide des expériences de diffusion de lumière lorsqu'elles sont supérieures à 200 Å et par diffusion de rayons X lorsqu'elles sont inférieures à environ 80 Å. Ces deux techniques deviennent impuissantes lorsqu'il s'agit d'étudier ces solutions dans une gamme étendue de concentrations. En effet, à une augmentation de concentration correspond une diminution des longueurs de corrélation des fluctuations de concentration. Les caractérisations de solution par diffusion de lumière deviennent alors très difficiles du fait des grandes longueurs d'ondes utilisées ; en outre, cette technique est trop sensible à l'intense diffusion parasite due aux inhomogénéités de grandes dimensions qui apparaissent dans les solutions très concentrées. La faible longueur d'onde des rayons X rend cette technique de diffusion mieux adaptée mais les valeurs du facteur de contraste solvant-soluté sont trop faibles pour obtenir une intensité diffusée raisonnable à partir des solutions de faibles concentrations.

La diffusion élastique de neutrons aux petits angles permet de pallier ces inconvénients. En effet, la gamme des longueurs d'ondes utilisables (disons de 2 à 10 Å) autorise la mesure de dimensions dans le domaine inaccessible aux deux techniques précédemment citées. En outre, un choix judicieux du couple solvant-soluté permet l'étude de solutions dans un vaste domaine de concentrations. Le but de cet exposé est de confronter à l'expérience les théories prévoyant l'évolution de la conformation des polymères flexibles en solutions concentrées. Il détaille les méthodes utilisées et les résultats obtenus lors de travaux effectués à Saclay par diffusion de neutrons.

Dans une première partie (Chapitres II) nous donnons un modèle permettant de calculer le facteur de contraste d'une solution. L'introduction de ce modèle a l'avantage de mettre en évidence les hypothèses nécessaires à l'utilisation de ce paramètre fondamental. Puis nous donnons une méthode très pratique permettant d'évaluer l'intensité diffusée ainsi que le rapport signal sur bruit d'une solution. Ce qui permet de déterminer, a priori, le choix du meilleur couple solvant-soluté suivant le problème physique à résoudre.

La difficulté majeure de la technique de diffusion de neutrons réside dans le faible flux de neutrons délivré par les réacteurs. En effet, ce flux est de l'ordre de 10^{+6} fois plus

petit que celui d'une source de rayons X. Pour conduire nos expérience nous avons dû mettre au point un appareillage permettant d'optimiser les paramètres intensité et résolution angulaire. Nous avons ainsi élaboré un montage original permettant d'utiliser au mieux les caractéristiques de l'association guide conducteur de neutrons et source froide utilisée pour la première fois à Saclay. La description de ces appareils ainsi que leurs caractéristiques principales sont données dans le Chapitre III.

Dans une troisième partie (Chapitre IV) il est rapporté comment nous avons mis à profit cette notion de facteur de contraste et ce montage expérimental afin d'étudier dans un large domaine de concentration (10^{-3} à 10^{-1} g.cm^{-3}) des solutions de polystyrène. Le problème de physique des polymères à résoudre se pose de la manière suivante :

Le comportement statistique des solutions de polymères flexibles en solution diffère suivant le domaine de concentration considéré. Lorsque les chaînes sont peu nombreuses, en moyenne isolées (solutions diluées), leur comportement est relativement bien connu théoriquement et vérifié par de multiples expériences. Par contre, lorsque leur nombre augmente suffisamment pour que le volume somme des volumes qu'occupe une chaîne soit supérieur au volume de la solution, les scientifiques concernés posent la question de savoir si les macromolécules se rétractent et restent en moyenne séparées ou si elles s'interpénètrent de façon aléatoire ou bien encore si il existe des alignements partiels. Deux théories principales traitent de ce problème en admettant toutes deux l'interprétation aléatoire des polymères flexibles. Elles supposent une répartition homogène des monomères et introduisent l'enchaînement par des méthodes de mécanique statistique. La plus ancienne, celle de Flory-Huggins, toujours en vigueur, est en désaccord sur certains points avec les résultats expérimentaux obtenus à l'aide des mesures de pression osmotique. Tandis que celle d'Edwards qui utilise un formalisme de fonctions de Green n'avait jamais été vérifiée expérimentalement. Un rappel des théories et les résultats des mesures de diffusion de neutrons effectuées dans le but de vérifier la théorie d'Edwards sont donnés dans ce chapitre. Comme la théorie et la technique utilisée sont nouvelles dans ce domaine de la physique, ces résultats sont contrôlés, chaque fois que possible, à l'aide de ceux obtenus par diffusion de la lumière et par des mesures de pression osmotique.

En conclusion (Chapitre V) nous montrons que ces différents résultats sont en accord avec la théorie d'Edwards, et pourquoi la théorie de Flory-Huggins est en défaut. Nous citons quelques exemples d'expériences précises à réaliser ou en cours de réalisation. Ils permettent de comprendre le rôle important que doit jouer la technique de diffusion de neutrons aux petits angles dans l'approfondissement de la connaissance du comportement des polymères en solution dans une gamme de concentrations dont la limite supérieure est le solide pur.

CHAPITRE II

SECTION EFFICACE DE DIFFUSION DE SOLUTIONS BINAIRES : EVALUATION DU FACTEUR DE CONTRASTE

Cette étude est limitée à la diffusion élastique de neutrons par diverses solutions binaires. Son but est de mettre en évidence le facteur de contraste dans les relations donnant l'intensité en fonction du vecteur de diffusion $\underline{q}$. Si $\underline{k}_o$ est le vecteur d'onde des neutrons de longueur d'onde λ du faisceau incident et $\underline{k}$ celui des neutrons diffusés à l'angle θ , le vecteur de diffusion est défini par les relations :

$$\underline{q} = \underline{k} - \underline{k}_o \qquad \text{et} \qquad |\underline{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta/2$$

Les longueurs de diffusion dont il est fait usage dans ce chapitre caractérisent l'interaction neutron-noyau. Il faut noter que ces amplitudes de diffusion varient d'un atome à l'autre et même d'un isotope à l'autre de façon quasi-aléatoire. C'est ce dernier fait qui donne tout l'intérêt de la technique de diffusion des neutrons et qui la rend complémentaire de celles de diffusion de la lumière et des rayons X.

I - SOLUTIONS BINAIRES D'ATOMES

1 - Expression générale

Soit une solution constituée d'un mélange de N_a atomes, le $i^{ème}$ ayant une longueur de diffusion a_i et une position $\underline{r}_i^a$, et de N_b atomes (b_k, $\underline{r}_k^b$). L'amplitude de diffusion d'une telle solution peut s'écrire [1, 2, 3] :

$$\mathcal{A}(\underline{q}) = \sum_i^{N_a} a_i \, e^{i \underline{q} \underline{r}_i^a} + \sum_j^{N_b} b_j \, e^{i \underline{q} \underline{r}_j^b} \qquad \text{(II. 1)}$$

L'intensité correspondante est :

$$I(\underline{q}) = \langle \mathcal{A}(\underline{q}) \; \mathcal{A}^*(\underline{q}) \rangle = I_a(\underline{q}) + I_b(\underline{q}) + I_{ab}(\underline{q}) + I_{ba}(\underline{q}) \qquad \text{(II. 2)}$$

L'étoile caractérise la quantité conjuguée et les crochets signifient que l'on considère les moyennes thermodynamiques des fonctions qu'ils encadrent. Les différentes

fonctions de $\underline{q}$ utilisées sont définies à l'aide des relations suivantes :

$$I_a(\underline{q}) = \sum_{ij}^{N_a N_a} \overline{a_i a_j} \langle e^{i\underline{q}(\underline{r}_i^a - \underline{r}_j^b)} \rangle \qquad (II.3)$$

$$I_{ab}(\underline{q}) = I_{ba}^*(-\underline{q}) = \sum_{i}^{N_a} \sum_{e}^{N_b} a_i b_e \langle e^{i\underline{q}(\underline{r}_i^a - \underline{r}_e^b)} \rangle$$

Les barres sur les longueurs de diffusion dénotent une moyenne isotopique et de spin. Ces moyennes doivent être calculées afin de mettre en évidence les longueurs moyennes de diffusion cohérentes.

$$\begin{aligned} \bar{a} &= \bar{a}_i = \bar{a}_j \\ \bar{b} &= \bar{b}_k = \bar{b}_e \end{aligned} \qquad (II.4)$$

et les sections efficaces moyennes de diffusion incohérentes :

$$\begin{aligned} \sigma_a^i &= 4\pi a_{inc}^2 = \overline{a_i^2} - (\bar{a})^2 \\ \sigma_b^i &= 4\pi b_{inc}^2 = \overline{b_e^2} - (\bar{b})^2 \end{aligned} \qquad (II.5)$$

qui sont des quantités mesurables et dont il existe des tables de valeurs numériques [1, 2] . Cette opération s'effectue de la manière suivante :

$$I_a(\underline{q}) = \sum_{i=j}^{N_a} \overline{a_i^2} + \sum_{i}^{N_a} \sum_{j \neq i}^{N_a - 1} \bar{a}_i \bar{a}_j \langle e^{i\underline{q}(\underline{r}_i^a - \underline{r}_j^a)} \rangle$$

$$+ \bar{a}^2 \sum_{i}^{N_a} \langle e^{i\underline{q}(\underline{r}_i^a - \underline{r}_i^a)} \rangle - \bar{a}^2 \sum_{i}^{N_a} \langle e^{i\underline{q}(\underline{r}_i^a - r_i^a)} \rangle$$

Soit :

$$I_a(\underline{q}) = \bar{a}^2 \sum_{ij}^{N_a N_a} \langle e^{i\underline{q}(\underline{r}_i^a - \underline{r}_j^a)} \rangle + N_a a_{inc}^2 = \bar{a}^2 S_a(\underline{q}) + N_a a_{inc}^2 \qquad (II.6)$$

et

$$I_{ab}(\underline{q}) = \bar{a}\bar{b} \sum_{i}^{N_a} \sum_{e}^{N_a} \langle e^{i\underline{q}(\underline{r}_i^a - \underline{r}_e^b)} \rangle = \bar{a}\bar{b} S_{ab}(\underline{q}) \qquad (II.7)$$

Les termes de la relation (II. 2) se décomposent tous ainsi et l'intensité diffusée est la somme d'une intensité cohérente $\mathcal{S}(q)$ et d'une intensité incohérente $\mathcal{S}_{inc}$ indépendante du vecteur de diffusion :

$$I(\underline{q}) = \mathcal{S}(\underline{q}) + \mathcal{S}_{inc} \qquad (II.8)$$

$$\mathcal{S}_{inc} = N_a a_{inc}^2 + N_b b_{inc}^2 \qquad (II.9)$$

avec :

$$\mathcal{S}(\underline{q}) = \bar{a}^2 S_a(\underline{q}) + \bar{b}^2 S_b(\underline{q}) + \bar{a}\bar{b}(S_{ab}(\underline{q}) + S_{ba}(\underline{q})) \quad \text{(II. 10)}$$

Donnons maintenant la signification physique des termes de $\mathcal{S}(\underline{q})$. La densité des atomes a ou b en un point $\underline{r}$ de la solution est proportionnelle à :

$$\rho(\underline{r}) = \sum_i^N \delta(\underline{r} - \underline{r}_i) \quad \text{avec} \quad N = N_a + N_b \quad \text{(II. 11)}$$

dont la transformée de Fourier est :

$$\rho(\underline{q}) = \sum_i^N e^{i\underline{q}\,\underline{r}_i} \quad \text{(II. 12)}$$

Dans l'espace de Fourier la fonction de corrélation densité des atomes de la solution est :

$$S(\underline{q}) = \langle \rho(\underline{q})\, \rho(-\underline{q}) \rangle \quad \text{(II. 13)}$$

Comme la densité $\rho(r)$ est la somme des densités $\rho_a(r)$ et $\rho_b(r)$ des atomes a et b :

$$\rho(\underline{q}) = \rho_a(\underline{q}) + \rho_b(\underline{q}), \quad \text{(II. 14)}$$

S (q) peut s'écrire de la manière suivante :

$$S(q) = \langle \rho_a(\underline{q})\ \rho_a(-\underline{q}) \rangle + \langle \rho_b(\underline{q})\ \rho_b(-\underline{q}) \rangle + \langle \rho_a(\underline{q})\ \rho_b(-q) \rangle + \langle \rho_b(\underline{q})\ \rho_a(-q) \rangle$$

Soit :

$$S(q) = S_a(q) + S_b(q) + S_{ab}(q) + S_{ba}(q) \quad \text{(II. 15)}$$

L'intensité cohérente $\mathcal{S}(\underline{q})$ est donc la somme, dans l'espace de Fourier, des fonctions des corrélations densité des atomes du système pondérées par leur longueur de diffusion cohérente.

2 - Diffusion aux petits angles - Hypothèse d'incompressibilité

La combinaison des relations (II. 10) et (II. 15) permet d'éliminer les termes d'intéractions entre atomes a et b de la relation donnant $\mathcal{S}(\underline{q})$.

$$\mathcal{S}(\underline{q}) = (\bar{a} - \bar{b})\left[\bar{a}\ S_a(\underline{q}) - \bar{b}\, S_b(\underline{q})\right] + \bar{a}\bar{b}\, S(q) \quad \text{(II. 16)}$$

Cette relation est particulièrement intéressante dans le cas de la diffusion aux petits vecteurs de diffusion. En effet à de petits vecteurs de diffusion correspond des distances grandes (supérieures à dix Ångströms) de la solution. L'hypothèse d'incompressibilité, qui admet qu'un point $\underline{r}$ de la solution est toujours occupé par un atome, est applicable dans ce domaine de distance. Si en outre les atomes a et b occuppent le même volume, la densité $\rho(\underline{r})$

est une constante ρ_o soit :

$$\rho(\underline{q}) = \rho_o \, \delta(\underline{q}) \qquad \text{(II. 17)}$$

et pour $q \neq 0$ $\quad S(\underline{q}) = 0.$ (II. 18)

Cette dernière relation est en accord avec un résultat expérimental bien connu : l'intensité délivrée aux petits vecteurs de diffusion par un système monoatomique incompressible ($a = b$; $\mathcal{S}(q) = S(\underline{q})$) est nulle même s'il existe des corrélations à grande distance entre ces atomes.

Les relations (II. 14) et (II. 17) impliquent que :

$$S_a(\underline{q}) = S_b(\underline{q}) \quad \text{pour} \quad q \neq o \qquad \text{(II. 19)}$$

et l'intensité diffusée dépendante du vecteur de diffusion (II. 16) devient :

$$\mathcal{I}(\underline{q}) = (\bar{a} - \bar{b})^2 \, S_a(\underline{q}) = (\bar{a} - \bar{b})^2 \, S_b(\underline{q}) \qquad \text{(II. 20)}$$

Cette relation montre que l'orsqu'il existe des corrélations à grande distance entre les atomes a et non entre les atomes b, le signal sera proportionnel au signal des atomes a ou au signal des trous créés dans l'ensemble des atomes b par la présence des atomes a. Ainsi même si l'amplitude de diffusion des atomes a est nulle, les corrélations entre ceux-ci apparaîtrons.

Lorsqu'il existe des corrélations à grande distance entre atome a et aussi des corrélations à grandes distances, mais différentes, entre atome b, l'hypothèse d'incompressibilité implique alors que les deux ensembles d'atomes doivent adopter le même type de corrélation à grande distance. Ainsi une dislocation dans un monocristal adopte l'ordre du cristal ; ce n'est plus vrai si le nombre de dislocations devient important mais dans ce cas le cristal n'est plus incompressible. Cet exemple donne une idée des limites de l'hypothèse d'incompressibilité.

Il est important de noter que les intéractions entre atomes a et b interviennent deux fois dans l'expression de l'intensité diffusée $\mathcal{I}(\underline{q})$. Elles se traduisent d'abord par l'intermédiaire des fonctions $S_{ab}(\underline{q})$ et $S_{ba}(\underline{q})$ ou de $S(\underline{q})$ dans es relations (II. 10) et (II. 16) ; elles sont supprimées, sous cette forme, par l'hypothèse d'incompressibilité. Mais il faut souligner que leurs effets subsistent toujours dans la relation finale (II. 20) où ils sont contenus dans la fonction de corrélation des atomes a qui tient compte de l'environnement de ces atomes.

Le facteur de contraste des atomes a au sein des atomes b est $K' = (\bar{a} - \bar{b})^2 / \bar{b}^2$; c'est un nombre sans dimensions. Afin de simplifier l'exposé qui suit nous utiliserons la même dénomination pour $K = \bar{b}^2 \, K'$.

II - EXTENSION AUX SOLUTIONS MOLECULAIRES DANS LE CAS DE LA DIFFUSION AUX PETITS ANGLES

Les constituants (A) et (B) ne sont plus des atomes mais des molécules. Une molécule A est composée de m_A atomes de longueur de diffusion a_i^α situés en des sites $\underline{\rho}_i^\alpha$ par rapport au centre de gravité $\underline{r}_i^A$ de la molécule.

Soit $a_i(\underline{q})$ la longueur de diffusion cohérente de la molécule (A_i)

$$a_i(\underline{q}) = \sum_\alpha^m a_i^\alpha \, e^{i \underline{q} \underline{\rho}_i^\alpha} \qquad \text{(II. 21)}$$

et soit $[\overline{A(\underline{q})}]^2$ le facteur de forme de la molécule

$$[\overline{A(q)}]^2 = \overline{a_i(\underline{q}) a_i^*(\underline{q})} = \sum_{\alpha,\beta}^{m,m} \overline{a_i^\alpha} \; \overline{a_i^\beta} \; e^{i \underline{q} \underline{\rho}_{ii}^{\alpha\beta}} \qquad \text{(II. 22)}$$

Dans l'hypothèse de la diffusion aux petits angles $\underline{q} \, \underline{\rho}_i^{\alpha\beta} \ll 1$, le facteur de structure ne dépend plus du vecteur de diffusion. Il est alors possible de définir une longueur de diffusion cohérente $\bar{A}$ de la molécule telle que :

$$\bar{A} = \sum_\alpha^m \overline{a_i^\alpha} \qquad \text{(II. 23)}$$

De la même façon une section efficace de diffusion incohérente de la molécule peut être définie :

$$\sigma_A^i = \sum_\alpha^m [\overline{(a_i^\alpha)^2} - \overline{(a_i^\alpha)}^2] \qquad \text{(II. 24)}$$

c'est la somme des sections efficaces incohérentes des diffuseurs composants la molécule.

Les quantités $\bar{B}$, $\overline{\sigma_B^i}$, correspondantes du solvant, sont définies de manière analogue.

Il faut alors essayer d'appliquer les résultats du chapitre précédent en n'oubliant pas de préciser l'hypothèse supplémentaire suivante : La position d'un atome à l'intérieur d'une molécule est indépendante de la molécule considérée. Ce qui peut s'écrire :

$$\langle \ldots \rangle = \langle e^{i \underline{q} (\underline{\rho}_i^\alpha + \underline{r}_i) - i \underline{q} (\underline{\rho}_j^\beta + \underline{r}_j)} \rangle \sim \langle e^{i \underline{q} \underline{\rho}_i^\alpha} \rangle \langle e^{i \underline{q} \underline{\rho}_j^\beta} \rangle \langle e^{i \underline{q} (\underline{r}_i - \underline{r}_j)} \rangle$$

soit aux petits angles

$$\langle \ldots \rangle \sim \langle e^{i \underline{q} (\underline{r}_i - \underline{r}_j)} \rangle$$

Afin de pouvoir utiliser ces résultats de façon simple, il faut tenir compte maintenant d'un fait purement expérimental ; à savoir que les concentrations des solutions de polymères sont généralement données en masse de soluté par unité de volume de solution. Ceci pour la raison simple qu'elles sont fabriquées en mettant dans un récipient, de volume étalonné, la masse désirée de soluté et en complétant par adjonction de solvant au volume voulu de solution. Dans ce calcul il est donc nécessaire de tenir compte des différences d'encombrements entre les molécules de type (A) et celles de type (B). En effet, pour se ramener au modèle simple précédent, il faut tenir compte du fait que lorsque une molécule (B) est enlevée la molécule (A) qui prend sa place ne s'ajuste sans doute pas avec précision dans le trou laissé. La correction peut se faire en disant qu'en moyenne c'est une fraction de la molécule (A) qui occupe l'emplacement laissé libre. Il suffit donc de prendre comme longueur de diffusion des molécules de solvant enlevées $n\bar{B}$ où n est le nombre moyen de molécules (B) pouvant occuper le volume d'une molécule (A)

$$n = \frac{d_B}{d_A} \cdot \frac{M_A}{M_B} \qquad \text{(II. 25)}$$

M_A et M_B étant les masses moléculaires de ces deux types de molécules et d_A et d_B les densités correspondantes.

Dans ces conditions l'équation (II. 20); devient :

$$\mathcal{I}_{AA}(\underline{q}) = (\bar{A} - n\bar{B})^2 \sum_{i\,j}^{N_A\,N_A} < e^{i\underline{q}\,(\underline{r}_i^A - \underline{r}_j^A)} > \qquad \text{(II. 26)}$$

Les conditions de validité du paragraphe I s'appliquent ici. Toutefois, les effets moyens d'encombrement dont il est tenu compte rendent moins rigoureuses les expressions ci-dessus.

Si les molécules contiennent un nombre d'atomes trop grand, sans motif de répétition, ce formalisme n'est plus valable car le facteur de structure n'est plus négligeable et les longueurs de diffusion $\bar{A}$ et $\bar{B}$ deviennent des fonctions du vecteur de diffusion. En outre, le modèle de substitution qui a permis d'élaborer ces calculs n'est plus utilisable sans modification si une telle molécule (A) remplace plusieurs molécules (B).

Si les molécules (A) contiennent un grand nombre d'atomes avec un motif de répétition ce sont des polymères. Ce cas est traité dans le paragraphe suivant.

III - POLYMERES EN SOLUTION

1 - Section efficace

Les polymères en solution sont traités ici comme une assemblée de monomères (molécules de type A), ayant entre eux des corrélations particulières, plongés dans un solvant formé de molécules de type B. Dans ces conditions, il est possible d'appliquer les résultats du chapitre précédent, et la section efficace, déduite de la forme (II. 26), peut s'écrire :

$$\mathcal{J}(\underline{q}) = (\bar{A} - n\bar{B})^2 \; S(\underline{q}) \qquad \text{(II. 27)}$$

$\bar{A}$ est la longueur de diffusion cohérente d'un monomère définie comme précédemment. $\bar{B}$ est celle d'une molécule de solvant et n est maintenant le coefficient moyen nécessaire pour ramener le volume d'une molécule (B) au volume d'un monomère (A).

$S(\underline{q})$ est la fonction de corrélation qui doit traduire l'enchaînement (effets intrachaînes) et les interactions entre chaînes (effets interchaînes). Elle s'écrit :

$$S(\underline{q}) = \sum_{s\,t\,i\,j} < e^{i\underline{q}\,(\underline{r}_{is} - \underline{r}_{it})} > \qquad \text{(II. 28)}$$

où $\underline{r}_{is}$ est la position d'un monomère i appartenant à la chaîne s. Les indices s et t varient de 1 au nombre N_p de polymères et les indices i et j varient de 1 au nombre Z de monomères contenu dans une chaîne. $S(\underline{q})$ peut s'écrire en séparant les effets intrachaînes des effets interchaînes [4] :

$$S(\underline{q}) = \sum_{s}^{N_p} \sum_{i,j}^{Z} < e^{i\underline{q}\,(\underline{r}_{is} - \underline{r}_{js})} > + \sum_{s \neq t}^{N_p} \sum_{i,j}^{Z} < e^{i\underline{q}\,(\underline{r}_{is} - \underline{r}_{jt})} > \qquad \text{(II. 29)}$$

Soit en négligeant les effets de corrélations entre les maillons appartenant à des chaînes différentes :

$$S_o(\underline{q}) = N_p Z^2 f(\underline{q}) \qquad (II.30)$$

où $f(\underline{q})$ est une fonction de corrélation intrachaîne normalisée à l'unité.

Les différentes formes analytiques de $S_o(\underline{q})$ sont examinées dans le Chapitre IV.

2 - Evaluation du rapport signal sur bruit

Dans le cas idéal de solutions très diluées (sans effet interchaîne) le signal $\sigma(\underline{q})$ total diffusé par une solution peut s'écrire :

$$4\pi\sigma(\underline{q}) = \sigma_m^c N_p Z^2 f(\underline{q}) + \sigma_S^c f_s(\underline{q}) + N_p Z \sigma_m^i + N_S \sigma_S^i \qquad (II.31)$$

où $\sigma_m^c = 4\pi (\bar{A} - n \bar{B})^2$, σ_S^c est la section efficace cohérente de diffusion d'une molécule de solvant, σ_m^i et σ_S^i sont les sections efficaces de diffusion incohérentes du monomères et d'une molécule de solvant et N_S est le nombre de molécules de solvant dans la solution.

$f_s(\underline{q})$ est la fonction réponse cohérente du solvant considéré comme non perturbé. Aux petits angles $f_s(\underline{q})$ peut s'écrire [5]

$$f_s(\underline{q}) \sim f_s(o) = d_S k_B T \chi_T \qquad (II.32)$$

où d_S est la densité du liquide, soit environ 10^{21} molécules par cm^3, k_B est la constante de Boltzmann, T la température, ce qui donne $k_B T$ de l'ordre de 10^{-14} C.G.S., χ_T est la compressibilité soit environ 10^{-10} cm^2/dyne. L'ordre de grandeur de $f_s(o)$ est donc de 10^{-2}. Aux petits angles la contribution du signal cohérent du liquide est donc négligeable par rapport aux autres termes de (II.31).

Les sources de bruit sont donc essentiellement dues aux diffusions incohérentes produites par les atomes de soluté et de solvant.

Soit R le rapport signal sur bruit, il s'écrit dans ces conditions :

$$R = \frac{\sigma_m^c N_p Z^2 f(q)}{N_S \sigma_S^c + N_p Z \sigma_m^i} \qquad (II.33).$$

Il est cependant plus pratique décrire R en utilisant des grandeurs directement utilisées lors des expériences. Celles-ci sont :

- c la concentration en $g.cm^{-3}$
- d_s et d_p les densités du solvant et du polymère en $g.cm^{-3}$
- M_S et M_m les masses moléculaires d'une molécule de solvant et d'une unité monomère.

Dans le cas de solutions relativement diluées, l'approximation suivante est effectuée :

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{d_p} \simeq \frac{1}{c} \qquad \text{(II. 34)}$$

Ce qui revient à dire que le volume du polymère dans une solution est négligeable par rapport au volume de la solution.

Dans ces conditions le rapport R devient :

$$R = \frac{\sigma_m^c \; Z \; f(q)}{\frac{M_m}{M_s} \cdot \frac{d_s}{c} \cdot \sigma_s^i + \sigma_m^i} = \frac{\sigma_m^c \; Z \; f(q)}{n \frac{d_m}{c} \sigma_B^i + \sigma_A^i} \qquad \text{(II. 35)}$$

3°) Application numériques

Dans ce paragraphe sont donnés, à titre d'exemple, les tableaux de valeurs numériques permettant de faire une évaluation du facteur de contraste et du rapport signal sur bruit d'une solution donnée de polymères.

Le tableau I donne les valeurs des amplitudes de diffusion cohérente a^c [6] des sections efficaces incohérentes σ^i [1] et des sections efficaces d'absorption σ^a [7] des atomes les plus couramment utilisés comme constituants des polymères et leur solvant. La section efficace d'absorption est une fonction de la longueur d'onde utilisée. La valeur donnée par la table est mesurée à 1, 08 Å, pour avoir sa valeur à la longueur d'onde λ exprimée en Å il suffit d'utiliser la relation :

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{\lambda}{1,08} \sigma_a \qquad \text{(II. 36)}$$

TABLEAU I

	M	a^c 10^{-12} cm	σ^i barn	σ_a barn 1, 08 Å
H	1	- 0, 372	80	0, 19
D	2	0, 670	2, 2	5.10^{-4}
C	12	0, 662	10^{-2}	3.10^{-3}
N	14	0, 940	0, 4	1, 1
O	16	0, 575	4.10^{-2}	10^{-4}
F	19	0, 574	0, 2	6.10^{-3}
S	32	0, 285	10^{-2}	0, 28
Cl	35, 5	0, 958	2, 8	19, 5
Br	80	0, 685	0, 4	3, 8
Références		[6]	[1]	[7]

Notons que l'amplitude de diffusion de l'atome d'hydrogène est négative tandis que celle du deutérium est positive. La différence entre ces deux amplitudes est de l'ordre de 10^{-12} cm, ce qui est très appréciable en diffusion de neutrons.

Le tableau II donne, pour quelques solvants usuels, ramenées à une molécule comme cela a été fait dans les paragraphes précédents, les grandeurs caractéristiques suivantes :

$\bar{A}$ calculée à l'aide de (II. 23), $\sigma^c = 4\pi(\bar{A})^2$, σ_a est la somme des sections efficaces d'absorption de chaque atome de la molécule calculée pour une longueur d'onde de 5 Å, M la masse moléculaire, d la densité.

TABLEAU II

	$\bar{A}$ 10^{-12} cm	σ_s^c barn	σ^i barn	σ_a 5 Å barn	M	d g. cm^{-3}
CS_2	1,23	19,1	3.10^{-2}	2,4	76	1,26
H_2O	- 0,17	0,36	160	1,8	18	1
D_2O	1,92	46,3	4,4	5.10^{-3}	20	1
C_6H_6	1,75	38,5	480	5,5	78	0,88
C_6D_6	7,99	802	13,2	0,28	84	0,88
C_8H_{10}	1,58	31,4	800	9,3	106	0,87
CCl_4	4,49	253	11,2	360	154	1,60
C_6H_{12}	- 0,492	3,04	960	2,6	84	0,78

Notons que les solvants dont les molécules comportent beaucoup de protons ont des amplitudes de diffusion cohérente négatives (c'est le cas de l'eau et du cyclohexane) et doivent donner de bons facteurs de contraste avec des polymères dont les monomères ont des amplitudes de diffusion positives. Cette caractéristique perd un peu de son intérêt, car du fait du grand nombre de protons, ces solvants ne permettent d'utiliser que des solutions de très faibles épaisseurs.

Le tableau III analogue au précédent donne les valeurs de ces grandeurs pour les monomères de quelques polymères classiques.

Le tableau IV donne les valeurs calculées de $\mathcal{A} = (\bar{A} - n\bar{B})$, de $\sigma^c = 4\pi\mathcal{A}^2$ et de R pour quelques solutions données à titre d'exemple. Le calcul de R est effectué en prenant $c = 0,05$ g. cm^{-3} et $Z f(\underline{q}) = 10^3$. Il correspond à une solution d'un polymère comportant 10^4 monomères observés pour une valeur du vecteur de diffusion telle que $f(\underline{q}) = 0,1$. C'est-à-dire que la valeur du vecteur de diffusion est de l'ordre de 10^{-2} $Å^{-1}$ $\bar{}$ si on suppose les chaînes gaussiennes.

TABLEAU III

	Monomère	$\bar{A}$ 10^{-12} cm	σ_m^c barn	σ_a 5 Å barn	σ_{inc} barn	M	d_m
P. Ethylène	$-(CH_2)-$	0,08	0,08	1,4	160	14	0,92
	$-(CD_2)-$	2,0	50	$1,9.10^{-2}$	4,4	16	
P. Styrène	$-(C_8H_8)-$	2,32	68	7,4	640	104	1,05
	$-(C_8D_8)-$	10,7	1 440	0,37	17,6	112	
P. M. M. A.	$-(C_5H_8O_2)-$	1,5	27,5	7,1	640	100	1,20
P. Isoprene	$-(C_5H_8)-$	0,33	1,40	7,4	640	68	0,91
	$-(C_5D_8)-$	8,67	945	9,3	17,6	76	

TABLEAU IV

Polymère	Solvant	$\mathcal{A}$ 10^{-12} cm	σ_m^c barn	R	e mm
P.S.	CS_2	0,3	1,1	1,75	40
Polystyrène P.S.D.		8,6	930	51 000	40
P.S.	C_6D_6	6	450	475	10
P.S.D.		1,6	32	130	10
P.S.	C_6H_6	0,44	2,5	0,20	1
P.S.D.		8,6	930	77	1
P.S.	CCl_4	2,4	72	80	0,5
P.S.D.		6,2	480	580	0,5
P. Isoprène	CS_2	1,2	18	28	40
	C_6D_6	5,9	440	530	10
P.I.D.	CS_2	7,0	616	35 000	40
P. M. M.	CS_2	0,2	0,5	0,8	40
	C_6D_6	5,5	380	415	10

Les valeurs de σ_m^c donnent une idée des intensités relatives fournies par différentes solutions. Il ne faut pas omettre de pondérer ces chiffres par les épaisseurs maxima e_m utilisables qui limitent le volume de l'échantillon donc l'intensité diffusée.

La différence séparant les valeurs obtenues pour des polymères deutériés et non deutériés est très importante. Elle montre, que dans la plupart des cas, il est préférable d'utiliser une solution d'un polymère non deutérié dans un solvant deutérié plutôt que l'inverse ; en effet, plus le nombre de protons est grand dans la solution, plus son volume utilisable est petit.

4°) Discussion de quelques résultats expérimentaux

L'étude expérimentale systématique permettant de vérifier les valeurs du tableau IV est à faire. Il est seulement possible de donner ici quelques résultats expérimentaux, peu homogènes, mais qui donnent néanmoins une idée de la validité des calculs.

Les intensités cohérentes I , mesurées pour une valeur moyenne du vecteur de diffusion $q = 3,5.10^{-2}$ Å^{-1}, ramenées à volume constant, à temps de comptage constant et à une concentration de 0,02 g.cm^{-3}, sont :

a) P.S. dans CS_2 , $M = 2.10^6$, $I = 1$

b) P.S. dans C_6D_6 , $M = 2.10^6$, $I = 40$

c) P.S.D. dans CS_2, $M = 5.10^3$, $I = 160$

Ces intensités sont données en unité arbitraire car ce sont leurs valeurs relatives qui sont intéressantes. Les valeurs calculées du facteur de contraste (Tableau IV) donnent, elles, un rapport 450, entre les solutions (a) et (b), au lieu de 40 mesuré. Il y a donc une divergence importante entre les valeurs calculées et mesurées, mais les prévisions et les mesures vont dans le même sens. C'est-à-dire que le signal produit par une solution de polystyrène (P.S.) dans du benzène deutérié (C_6D_6) est nettement plus élevé que celui produit par une solution de P.S. dans du sulfure de carbone (CS_2).

Il est difficile de tirer des conclusions précises de (c) sinon qu'une solution de polystyrène deutérié de masse moléculaire $M = 2.10^6$ donnerait un signal extraordinaire. En effet, l'extrapolation d'une masse moléculaire de 5.10^3 à 2.10^6 est extrêmement délicate à réaliser car, à concentration égale, il y a un changement du régime de la solution donc de la forme analytique de $f(\underline{q})$.

Ces divergences entre les valeurs relatives expérimentales et calculées du facteur de contraste ne sont pas étonnantes. Il suffit en effet de mettre en évidence les approximations effectuées pour s'en rendre compte.

a) Les effets interchaînes sont négligés. C'est une source d'erreurs importantes car, comme cela sera vu plus loin, la fonction f (q) change de forme analytique. Ces effets sont certainement importants pour une solution à 0, 02 g. cm^{-3} de polymères dont la masse moléculaire est de l'ordre de 10^6. [8]

b) Quant aux valeurs du rapport signal sur bruit, elles ne doivent être utilisées que comme des indications. En effet, dans ce calcul, les sources de bruit propres à l'appareillage sont évidemment négligées. Elles sont pourtant importantes en diffusion aux petits angles où les intensités diffusées sont mesurées au voisinage du faisceau direct.

IV - COMPARAISON AVEC LA DIFFUSION DE R.X

L'intensité de R.X , diffusée aux petits angles, est proportionnelle à un facteur de contraste K_X qui dépend de la différence des densités électroniques du solvant et du soluté [3] . Ce facteur peut s'écrire [9]

$$K_X = \frac{e^4}{m^2 c^4} (Z_m - n Z_s)^2 = 7,90.10^{-2} (Z_m - n Z_s)^2 \text{ barn/stéradian}$$

où e est la charge de l'électron, m sa masse, c la vitesse de la lumière, Z_m le nombre d'électrons par monomère et Z_s le nombre d'électrons par molécule de solvant. Le tableau V regroupe quelques valeurs de ce facteur K_X comparées à celles du facteur K_N ($K_N = \frac{\sigma c}{4 \pi}$) obtenu en diffusion de neutrons.

TABLEAU V

Polymère	Solvant	K_N barn/stéradian	K_X barn/stéradian
P.S.	CS_2	0,09	3,16
P.S.D.	CS_2	74	6,40
P.S.	C_6H_6	0,19	5,7
P.S.	C_6D_6	36	12,3

Ce tableau montre que K_N peut atteindre dix fois K_X . Si on compare les intensités absolues en diffusion de neutrons et de R.X ce rapport est insuffisant pour justifier l'usage des neutrons dont les sources restent faibles. Mais c'est le rapport signal sur bruit qu'il faut considérer. En effet, en diffusion aux petits angles, la source de bruit principale est le faisceau incident lui-même. Une forte augmentation du facteur de contraste permet donc de réaliser des expériences en utilisant la technique de diffusion de neutrons qui ne sont pas possibles en utilisant celle de diffusion de R.X.

En outre, le marquage d'une molécule s'obtient différemment suivant la méthode utilisée. En diffusion de R.X il faut substituer aux atomes légers des atomes lourds qui comportent un grand nombre d'électrons. En diffusion de neutrons il suffit de deutérier le polymère à observer. Cette dernière méthode de marquage qui conserve intactes les propriétés chimiques de la chaîne est donc beaucoup moins susceptible de perturber le comportement de cette dernière.

CHAPITRE III

APPAREILLAGE

Parler de diffusion aux petits angles n'a de signification que lorsque la valeur de la longueur d'onde est fixée (cas de la diffusion des rayons X). En fait, il serait préférable, d'un point de vue physique, d'employer l'expression : diffusion aux petites valeurs du vecteur de diffusion. En effet, ces petites valeurs de q peuvent être atteintes, non seulement en diminuant l'angle de diffusion, mais encore en augmentant la valeur de la longueur d'onde. Pratiquement il est très difficile de pouvoir mesurer des intensités à des angles inférieurs à quelques minutes. Un des avantages de la diffusion de neutrons est d'utiliser des neutrons dont la longueur d'onde peut être choisie dans un domaine étendu de grandes longueurs d'onde, entre 3 et 10 Å. La manière originale dont ce problème a été résolu, à Saclay, est décrite dans ce chapitre.

I - DESCRIPTION DU FAISCEAU DE NEUTRONS INITIAL

En première approximation le spectre en énergie du flux de neutrons produit par un réacteur est maxwellien et dépend donc de la température du modérateur. Le modérateur du réacteur EL.3 étant de l'eau lourde à environ 300°C, le maximum du spectre correspond à une longueur d'onde théorique de 1,4 Å. Le maximum utile du spectre incident (mesuré à l'aide d'un monochromateur et d'un compteur à BF_3) est situé vers 1,25 Å [10]. Pour les expériences nécessitant des neutrons de grandes longueurs d'onde, il est nécessaire d'éliminer les neutrons de faible longueur d'onde en filtrant sévèrement le faisceau primaire.

La méthode classique consistait à filtrer le faisceau à l'aide d'un polycristal de béryllium [1] qui ne transmet que les neutrons de longueur d'onde supérieure à 4 Å. Mais cette méthode, qui nécessite un bloc de béryllium d'une épaisseur de 20 cm environ, a l'inconvénient de ne transmettre que 50 °/₀ [11] des neutrons lents tout en laissant passer une part importante des neutrons rapides et du rayonnement γ.

Outre ce désavantage, cette méthode implique de fortes contraintes. En effet, afin d'obtenir une bonne protection biologique et une faible valeur du bruit de fond, il est nécessaire de mettre en place des protections, de plomb ou de béton lourd, importantes. Ces dernières limitent l'espace réservé aux montages expérimentaux tout en les alourdissant.

Une nouvelle méthode, employée pour la première fois à Saclay (sur le canal H_5 du réacteur EL. 3), consiste à associer une source froide et des tubes conducteurs de neutrons. Le guide est un filtre passe-haut en longueur d'onde ; la source froide elle, émet un spectre enrichi en neutrons de grandes longueurs d'onde et appauvrie en neutrons rapides. Le schéma d'implantation d'une telle installation est montré figure 1. Il y apparaît clairement que l'utilisation de deux guides courbes sur un même canal augmente notablement le nombre de postes de travail. En effet, le faible bruit de fond mesuré dans les laboratoires permet d'utiliser des montages expérimentaux légers et compacts. Il est, par exemple, envisagé d'implanter deux appareils à l'extrémité du guide B. I. Ceci est impensable en utilisant une méthode classique ; il suffit, pour s'en convaincre de regarder la surface occupée par le spectromètre trois axes situé sur H_4 qui occupe deux canaux. Alors qu'un appareil analogue peut être implanté dans le laboratoire 2 sur une coupure du guide B. II.

Dans ce qui suit le guide B. I. et la source froide, dont les caractéristiques sont inédites, vont être décrits brièvement. Cette description est nécessaire à la compréhension du montage expérimental utilisé lors des expériences de diffusion aux petits angles.

1 - Le tube conducteur de neutrons B. I.

La théorie et le principe de fonctionnement d'un tel appareil ainsi qu'un grand nombre de résultats expérimentaux sont décrits dans [12, 13, 14]. Rappelons que la propagation des neutrons à l'intérieur de ce tube s'effectue par réflexion totale lorsque l'angle α entre la direction incidente des neutrons de longueur d'onde λ et la surface réfléchissante est inférieure à un angle limite α_c tel que :

$$\alpha_c = \sqrt{2\,(1 - n)} = a\,\lambda \qquad \text{(III. 1)}$$

où n est l'indice de réfraction, [1] . Lorsque le matériau réfléchissant est du nickel; ce qui est le cas à Saclay, a est un angle de 6 minutes d'arc par $\mathring{A}$.

Lorsque le guide est droit tous les neutrons y entrant avec un angle d'incidence $\alpha < \alpha_c$ en ressortent, après avoir subi une ou plusieurs réflexions, avec le même angle. Il est possible de donner au tube un rayon de courbure tel que les neutrons ayant un angle α_c petit (neutrons de courte longueur d'onde), après une première réflexion, arrive de nouveau sur la surface réfléchissante avec un angle d'incidence supérieur à α_c. De tels neutrons ne sont pas transmis. Un tube conducteur de neutrons courbe joue donc le rôle d'un filtre passe-haut dans le spectre des flux de neutrons en fonction de la longueur d'onde. La longueur d'onde de coupure λ^* est une fonction :

1 - de l'amplitude de diffusion du matériau réflecteur

2 - du rayon de courbure

3 - de la largeur du guide.

Pour les neutrons de longueur d'onde supérieure à λ^* le facteur de transmission est de l'ordre de 90 °/₀ [11].

Une description détaillée du guide B.I. a été donnée [13, 15]. Mais depuis ses caractéristiques ont été modifiées de la manière suivante :

- Rayon de courbure : 1 670 m
- Longueur totale : 30 m
- Longueur de vision directe : 16,3 m
- Longueur d'onde de coupure calculée λ^* = 2,83 Å

Le spectre transmis, à la sortie de ce guide, est montré figure 2. Ce spectre a été mesuré par une méthode de temps de vol. Le "chopper" est un disque opaque percé de deux fentes (4 mm de large sur 20 mm de haut) diamétralement opposées (diamètre moyen 280 mm). La base de temps de vol a une longueur de 4,30 m. La vitesse de rotation est fixée à 1 740 t/mn afin d'éviter le recouvrement des spectres, le sélecteur de temps de vol comportant 200 canaux de 80 µs. Le détecteur à BF_3 a une surface utile de 150 x 40 mm déterminée pour prendre en compte les neutrons de grandes longueurs d'onde, donc susceptibles (III. 1) d'avoir une divergence angulaire importante (1° pour les neutrons de 10 Å). Le spectre intégré est obtenu en déplaçant la fente fixe du "chopper" sur toute la largeur du faisceau par pas de 4 mm. Le maximum de ce spectre correspond à une longueur d'onde de 2,9 Å, valeur en très bon accord avec celle calculée.

2 - La source froide

Comme le spectre en énergie du flux neutronique est maxwellien, son maximum correspond à une énergie déterminée par la température du modérateur du réacteur. L'abaissement de cette température entraîne un déplacement de ce spectre vers les énergies faibles donc vers les grandes longueurs d'onde.

A EL.3 le maximum du flux de neutrons est obtenu pour des neutrons de 1,25 Å donc éliminés par la coupure du guide. Il est donc intéressant d'introduire localement, dans le coeur du réacteur, devant le canal de sortie, figure 1, un dispositif modérateur à très basse température dans le but de ramener le maximum du spectre à une longueur d'onde plus grande. Ces dispositifs sont appelés des sources froides et une littérature importante y est consacrée [16, 17, 18].

La nouvelle source implantée sur le canal H_5 est analogue, dans sa partie en pile, à celle décrite dans [19, 20]. Le modérateur froid est de l'hydrogène liquide à environ 20°K. La forte section efficace de l'hydrogène permet de réduire le volume utile de ce liquide. Ceci est important car seule une source de petites dimensions peut être introduite dans un canal du réacteur EL.3.

L'intérêt du nouveau dispositif de réfrigération réside dans le fait que ce système est automatique et que le volume total d'hydrogène liquide nécessaire au bon fonctionnement de

la source est de seulement 2 litres. Une description détaillée du liquéfacteur est donné dans [21]. Son principe de fonctionnement est le suivant : l'hydrogène, condensé dans la tête d'un cryogénérateur dont le fluide est l'hélium, va par gravité remplir la source. La circulation s'amorce et s'effectue par thermosiphon. Cet instrument est autostabilisateur. Le point de fonctionnement de cet ensemble est choisi en réglant la pression du fluide cryogénique des liquéfacteurs. Des circuits secondaires, non décrits ici, assurent la sécurité de l'installation.

L'influence de cette source froide sur le spectre, mesuré comme précédemment à la sortie du guide, est montré figure 2. Sur cette figure apparaît le net glissement du spectre vers les grandes longueurs d'onde et le fort gain en intensité qu'il entraîne.

Les caractéristiques pratiques d'un spectre $f(\lambda)$ du flux de neutrons en fonction de la longueur d'onde sont les suivantes :

- λ_M est la longueur d'onde du maximum
- $\Delta\lambda_M$ est la demi-largeur à mi-hauteur
- λ_o est la longueur d'onde moyenne définie par la relation :

$$\lambda_o = \frac{\int_o^\infty \lambda\, f(\lambda)\, d\lambda}{\int_o^\infty f(\lambda)\, d\lambda} \qquad \text{(III. 2)}$$

- σ_o est la racine carrée de l'écart quadratique moyen défini par la relation :

$$\sigma_o^2 = \frac{\int_o^\infty (\lambda - \lambda_o)^2\, f(\lambda)\, d\lambda}{\int_o^\infty f(\lambda)\, d\lambda} \qquad \text{(III. 3)}$$

Le tableau VI donne les valeurs des grandeurs caractéristiques des spectres mesurés avec et sans la source froide.

TABLEAU VI

	Sans source froide	Avec source froide
λ_M (Å)	2,9	4,2
$\Delta\lambda_M$ (Å)	1,1	2,1
$\Delta\lambda_M/\lambda_M$	0,32	0,53
λ_o (Å)	3,77	5,44
σ_o (Å)	1,76	2,2
σ_o / λ_o	0,48	0,40

Lorsque la boucle froide fonctionne le maximum du spectre est situé à 4,2 Å, soit à une longueur d'onde supérieure à la longueur d'onde critique du guide ; l'effet de coupure du tube devient moins important car il ne joue plus que dans le domaine des courtes longueurs d'onde du spectre. La figure 3 montre le gain en intensité, dû à la boucle froide, en fonction de la longueur d'onde. Il faut y noter que pour les longueurs d'ondes inférieures à 2,2 Å ce gain est inférieur à l'unité. Ce phénomène provient de la translation du spectre lorsque la source froide fonctionne et du fait que la coupure du guide n'est pas parfaite. En effet, le guide transmet une partie des neutrons de longueur d'onde inférieure à celle de la coupure. Il est normal que le flux de ces neutrons diminue lorsque le spectre est translaté.

Des mesures du flux total ont été effectuées par irradiations de feuilles d'or à la sortie du guide. Elles donnent les résultats suivants :

	Sans source froide	Avec source froide
Φ $n.cm^{-2}.s^{-1}$	$3,8.10^{7}$	$2,9.10^{8}$

Tous ces résultats montrent sans ambiguité l'intérêt d'une installation associant les propriétés d'une boucle froide et d'un tube conducteur de neutrons.

II - MONTAGE EXPERIMENTAL

La particularité du montage expérimental décrit ici réside dans la manière de préparer le faisceau incident. En effet, c'est un même système de fentes anti-divergentes qui permet de réaliser la collimation fine du faisceau incident d'une part et le choix de son spectre en longueur d'onde d'autre part.

1 - Principe et description

Soit γ l'angle compris entre l'axe du guide et celui du faisceau défini par des fentes anti-divergentes. A l'angle γ correspond un angle limite de réflexion totale, donc d'après (III.1) une longueur d'onde de coupure $\lambda_\gamma = \frac{\gamma}{a}$. Le faisceau ainsi sélectionné ne comportera que des longueurs d'ondes supérieures ou égales à λ_γ .

Le schéma du montage expérimental est montré figure 4. Sur ce schéma NGT est l'extrémité du tube conducteur de neutrons B.I., SLM est le système de fentes anti-divergentes qui sélectionne le faisceau incident et S est la position de l'échantillon qui correspond à l'axe vertical d'un spectromètre à neutrons. Le bras de ce spectromètre porte un système de fentes anti-divergentes SLA en tous points semblables au précédent, suivit d'un compteur C .

L'angle variable, horizontal, entre le bras du compteur et le faisceau incident, est l'angle de diffusion θ . Cet angle peut varier par pas de 0, 02° avec une précision relative inférieure à 14 °/₀. Les protections biologiques légères (Sh) sont constituées de plomb et de plaques de fluorure de lithium. Une photographie, figure 5, permet de rendre compte de l'aspect extérieur de ce montage. L'échelle peut y être appréciée sachant que le milieu du cylindre, qui matérialise un échantillon se trouve à 90 cm du sol et que la distance séparant ce cylindre de l'extrémité du bras du compteur est de 2 m.

Un système de fentes anti-divergentes, analogue à celui décrit dans [22] , est constitué d'un jeu de 13 plaquettes identiques comportant des fentes usinées dans du cadmium (métal dont la section d'absorption est très forte). La distance séparant les plaquettes extrêmes est de 900 mm. La manière dont sont disposées ces plaquettes apparaît figure 5.

C'est la géométrie de ces fentes qui détermine la résolution angulaire de l'appareil. En supposant un faisceau de neutrons parfaitement monochromatique, l'incertitude relative sur la valeur absolue du vecteur de diffusion est une fonction de la divergence horizontale $\Delta\theta$ et de la divergence verticale $\Delta\psi$ des fentes anti-divergentes soit :

$$\frac{|\Delta q|}{|q_o|} = \frac{\Delta\theta}{\theta_o} + \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta\psi}{\theta_o}\right)^2 \qquad \text{(III. 4)}$$

où θ_o est l'angle moyen d'observation correspondant à un vecteur de diffusion q_o . Cette relation montre que la divergence verticale n'intervient qu'au deuxième ordre lorsque

$$\Delta\psi < \theta_o$$

2 - Résultats expérimentaux

Les différents spectres en longueur d'onde, suivant les valeurs de l'angle γ sont obtenues par la méthode de temps de vol déjà décrite en disposant le chopper à la place de l'échantillon.

La géométrie des plaquettes anti-divergentes utilisées, est déterminée pour l'étude du régime semi-dilué décrite dans le chapitre suivant. Ces plaquettes contiennent 56 fentes rectangulaires de 2 x 3, 5 mm disposées comme le montre la photographie figure 6. Ces fentes limitent les divergences horizontales et verticales à des angles de 7, 5 et 13 minutes d'arc respectivement. Les différents spectres donnant l'intensité diffusée en fonction de la longueur d'onde sont montrés figure 7. L'angle γ est obtenu par translation du spectromètre dans son ensemble. Les fentes anti-divergentes sont reliées mécaniquement, d'une part, au spectromètre d'autre part, à un axe de rotation solidaire de l'extrémité du guide. A une translation de 2 mm correspond un angle de 5, 8 minutes d'arc du système de fentes. Les différents spectres A, B, C, D et E, correspondent à des rotations de 5, 8 minutes à partir d'un angle nul. L'effet de coupure des fentes s'ajoutant à celui du guide apparaît clairement sur cette figure par le déplace-

ment des spectres vers les grandes longueurs d'onde. Ces courbes ont été obtenues avec la source froide.

Les caractéristiques des spectres ainsi obtenus sont données dans le tableau suivant :

Spectre	γ (')	λ_M Å	$\frac{\Delta \lambda_M}{\lambda_M}$	λ_o Å	$\frac{\sigma \lambda_o}{\lambda_o}$
A	0	4,2	0,39	6,02	0,40
B	5,8	5,1	0,31	6,96	0,36
C	11,6	5,8	0,25	7,30	0,34
D	17,4	6,9	0,26	8,60	0,32
E	23,2	7,7	0,24	9,92	0,33

Les valeurs de λ_M vérifient bien la linéarité existant entre λ_M et γ . Les incertitudes relatives $\frac{\Delta \lambda_M}{\lambda_M}$ et $\frac{\sigma \lambda_o}{\lambda_o}$ diminuent légèrement lorsque l'angle γ augmente. Cette diminution n'est pas très forte car le spectre issu du guide est faiblement décroissant aux grandes longueurs d'onde. A une augmentation de γ correspond donc un élargissement du spectre ainsi sélectionné.

Il faut noter que l'intensité des neutrons de grandes longueurs d'onde est limitée par la faible divergence verticale du système de fentes utilisé. Si le problème physique le permet, l'utilisation de fentes linéaires verticales de quelques centimètres doit fortement augmenter cette intensité.

III - INTERET ET DOMAINE D'APPLICATION

Le principal intérêt de ce montage est de fournir un faisceau incident de divergence angulaire faible et très intense de neutrons de grandes longueurs d'onde. Il convient donc essentiellement pour des mesures de diffusion élastique aux petits angles.

C'est le cas lorsqu'il faut mesurer des distances de Bragg de systèmes comportant un ordre à grande distance. Ainsi ce montage a permis de déterminer une distance de $2\,350 \pm 50$ Å séparant les plans d'un film de copolymères séquencés [23] . Ce copolymère est composé de polystyrène et de polyisoprène de masse moléculaire 600 000. Le film utilisé provient [24] de l'évaporation d'une solution toluénique à 6 °/₀ de copolymère. Les plaquettes utilisées comportent des fentes de 1 x 40 mm permettant d'obtenir une divergence horizontale de 3,2 minutes d'arc.

Le spectre en longueur d'onde choisi est celui de la figure 8. Ses caractéristiques sont :

$$\lambda_M = 7,8 \text{ Å} \qquad \Delta\lambda_M = 1,3 \text{ Å}$$

La courbe de diffusion figure 9 fait apparaître nettement les pics de Bragg. Les ordres deux et trois, recherchés afin de déterminer la structure du film, ne sont pas observables.* Cet exemple montre que la diffraction de neutrons permet de déterminer des distances de Bragg dans un domaine où ni les techniques de diffusion de lumière, ni celle de diffusion de rayons X n'ont accès.

L'étude de solutions de hauts polymères aux petits angles peut aussi s'effectuer à l'aide de ce montage. En effet, les phénomènes observés en diffusion aux petits angles correspondent à des fonctions de corrélation spatiotemporelles reliant des atomes éloignés. Comme les molécules étudiées sont très lourdes, les temps caractéristiques de corrélation sont lents et, en première approximation, la diffusion de neutrons peut être considérée comme élastique. Avec cette hypothèse légère, la dispersion en longueur d'onde du faisceau incident implique seulement qu'à un angle θ d'observation correspond une distribution des valeurs du vecteur de diffusion

$$|\underline{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\frac{\theta}{2} \quad .$$

L'intensité mesurée $I(\theta)$ peut donc s'écrire, en fonction de la section efficace de diffusion $\sigma(q)$, sous la forme :

$$I(\theta) = \int_0^\infty f(\lambda)\, \sigma\,[\, q(\lambda, \theta)\,]\, d\lambda \qquad \text{(III. 5)}$$

En résumé, le montage décrit ici permet de travailler avec une résolution angulaire très fine en conservant une intensité raisonnable grâce à la large distribution en longueur d'onde. Toutefois, il est facile de tenir compte de cette distribution afin d'obtenir des résultats quantitatifs précis.

* Les distances de Bragg observées sont en accord avec des mesures faites en diffusion de lumière et extraites de clichés obtenus au microscope électronique [25] .

CHAPITRE IV

ETUDE DES SOLUTIONS DILUEES ET SEMI-DILUEES

Les solutions de polymères dépendent des paramètres suivants :

- Les caractéristiques du polymère
- Le solvant
- La température de la solution
- La concentration c

En outre, lorsque ces solutions sont observées par diffusion de lumière ou de neutrons, il faut tenir compte du domaine de variation du vecteur de diffusion $\vec{q}$. Du fait de ce grand nombre de paramètres, il n'existe pas de théorie générale les prenant tous en compte. Ce travail relate une étude expérimentale exécutée dans le but de mettre en évidence un régime de concentration dit "Régime semi-dilué" prévu théoriquement depuis 1966 [26]. Dans cette étude le paramètre le plus important est la concentration.

Afin de mieux situer les problèmes que posent ces solutions dans le contexte général de la physique des polymères, les résultats théoriques et expérimentaux de diffusion sont présentés en parallèle avec ceux obtenus en pression osmotique. En effet, les mesures effectuées à l'aide de cette dernière technique ont l'avantage de pouvoir être interprétées par des relations dérivées directement des équations thermodynamiques.

I - RAPPEL THEORIQUE

Dans ce rappel non exhaustif des théories concernant les solutions de polymères, seuls sont considérés les polymères flexibles, susceptibles de prendre la forme de pelotes statistiques. Le lecteur trouvera des études très complètes dans les références [27, 28 , 29, 30].

1 - Paramètres observables et vecteur de diffusion

Soit le modèle très simplifié d'une solution ne comportant qu'une macromolécule de masse moléculaire M . Deux monomères consécutifs sont séparés par une distance quadra-

tique moyenne a . La relation permettant le calcul de l'intensité diffusée I (q) par une telle solution est issue des relations (II. 27) et (II. 30) ; c'est :

$$I(\underline{q}) = (\bar{A} - n\bar{B})^2 \; Z^2 f(\underline{q}) = K Z^2 f(\underline{q}) \qquad (IV.1)$$

où $K = (\bar{A} - n\bar{B})^2$ est le facteur de contraste de la solution.

I (q) s'exprime différemment en fonction des paramètres de cette solution suivant le domaine de variation considéré du vecteur de diffusion.

a - Chaîne idéale

Une chaîne idéale est une chaîne dont deux maillons consécutifs peuvent tourner librement autour de leur point d'attache. Une bonne image en est donnée par une chaîne d'arpenteur.

Une telle chaîne peut être caractérisée par la valeur quadratique moyenne L_o^2 de sa distance bout à bout où par R_o^2 la valeur quadratique moyenne de son rayon de giration. Comme, par définition, il n'y a pas de corrélations angulaires entre deux monomères quelconques de ce polymère [31], L_o^2 s'écrit

$$L_o^2 = Z a^2 \qquad (IV.2)$$

et $R_o^2 = \frac{L_o^2}{6} \cdot \frac{Z+2}{Z+1}$ ce qui peut s'écrire lorsque la condition $Z \gg 1$ est réalisée :

$$R_o^2 = \frac{L_o^2}{6} \qquad (IV.3)$$

Il est démontré qu'une chaîne idéale comportant un nombre élevé de maillons est gaussienne. Cela signifie que la densité de probabilité W ($\underline{r}$) qu'un polymère ait une distance bout à bout $\underline{r}$, est donnée par

$$W(\underline{r}) = \left(\frac{3}{2\pi L_o^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{3}{2}\frac{r^2}{L_o^2}} \qquad (IV.4)$$

En utilisant cette densité de probabilité, DEBYE [32] a calculé f($\underline{q}$)

$$f(\underline{q}) = \frac{1}{Z^2} < \sum_{i,j}^{Z\,Z} e^{i\underline{q}(\underline{r}_i - \underline{r}_j)} > \qquad (IV.5)$$

Il a trouvé

$$f(q) = \frac{2}{q^4 R_o^4} \left[e^{-q^2 R_o^2} - 1 + q^2 R_o^2 \right] \qquad (IV.6)$$

Cette relation est obtenue en faisant l'hypothèse suivante :

$$< (\underline{r}_i - \underline{r}_j)^2 > = a^2 \left| i - j \right| \qquad (IV.7)$$

qui est certainement fausse pour les petites valeurs de $|i - j|$. Cette hypothèse est sans importance lorsque le domaine de variation du vecteur de diffusion est tel que $q^2 a^2 \ll 1$ ce qui est toujours le cas en diffusion de lumière. Par contre, en diffusion de neutrons et de rayons X où les longueurs d'ondes utilisées sont de l'ordre de quelques Angstroms, la relation (IV. 6) n'est pas utilisable lorsque $q\,a \sim 1$.

Deux formes intéressantes peuvent être extraites de la relation de Debye, suivant le domaine de variation du vecteur de diffusion, ce sont :

$$q\,R_o \ll 1 \qquad f(q) = 1 - \frac{q^2 R_o^2}{3} + 0(q^4) \qquad \text{(IV. 8)}$$

et

$$\frac{1}{R_o} \ll q \ll \frac{1}{a} \qquad f(q) = \frac{2}{q^2 R_o^2} \qquad \text{(IV. 9)}$$

Il est à noter que l'expression (IV. 8) est l'approximation de GUINIER [3]

$$f(q) \sim e^{-\frac{q^2 R_o^2}{3}} \qquad \text{pour} \quad q\,R_o \ll 1 \qquad \text{(IV. 10)}$$

b - Chaîne flexible réelle

La différence entre la configuration d'une chaîne réelle et celle d'une chaîne idéale de même masse provient des interactions entre monomères. Ces interactions sont de deux sortes :

- Les interactions entre proches voisins qui sont un effet de l'énergie interne.
- Les interactions entre monomères, éloignés sur un contour, mais pouvant être voisins du fait de la souplesse de la chaîne, elles produisent un effet de volume exclu.

Ces deux types d'interactions ont pour effet, suivant des mécanismes différents, de provoquer un gonflement de la chaîne réelle par rapport à la chaîne idéale de même masse.

Les effets d'énergie interne impliquent que la direction d'une liaison est très fortement dépendante des interactions d'un monomères avec ses premier, deuxième et quelquefois troisième et quatrième voisins. Ceci entraîne une raideur provenant de l'augmentation des rayons de courbures locaux. Il est possible de définir une longueur de persistance b définie par

$$b = \sum_{o}^{\infty} a_n \qquad \text{(IV. 11)}$$

où a_n est la projection du vecteur définissant l'orientation du $n^{ième}$ segment sur un segment de référence. b donne une mesure des effets d'énergie interne. Lorsque la chaîne est suffisamment flexible, ce qui peut être traduit [28] par $b / Z\,a \ll 1$, il est démontré [33] qu'elle peut être traitée comme une chaîne idéale équivalente. Cette chaîne est composée de

N segments (appelés unités statistiques) de longueur 1 qui obéissent à la relation :

$$L_o^2 = N\,l^2 \qquad \text{(IV.12)}$$

La relation suivante [29]

$$b = \frac{l}{2} \qquad \text{(IV.13)}$$

relie la longueur de persistance à celle de l'unité statistique de la chaîne gaussienne équivalente. Lorsque la valeur du vecteur de diffusion permet de vérifier l'inégalité $q\,b > 1$, l'intensité diffusée est une mesure des corrélations entre monomères appartenant à des parties quasi-rigides de la chaîne. L'intensité varie donc comme celle diffusée par un bâtonnet rigide [34, 35] soit

$$q\,b > 1 \qquad f(q) \sim \frac{1}{q} \qquad \text{(IV.14)}$$

En résumé, l'intensité diffusée par une chaîne réelle gaussienne en solution, suivant les différents domaines de variation du vecteur de diffusion, prend les formes suivantes :

$$\left.\begin{array}{ll} q\,R \ll 1 & I(q) = K\,N^2\,(1 - \frac{q^2 R^2}{3} + 0(q^4)) \\ R^{-1} \ll q < b^{-1} & I(q) = K\,N^2\,\frac{2}{q^2 R^2} \\ q\,b > 1 & I(q) \sim K\,N^2\,\frac{1}{q} \end{array}\right\} \qquad \text{(IV.15)}$$

Des calculs récents [36, 37], prenant en compte les corrélations d'orientations entre premiers segments voisins, ont conduit à une forme analytique générale de $I(q)$. L'hypothèse de départ consiste à prendre la densité de probabilité des segments $\underline{a}_n$ ($\underline{a}_n = \underline{r}_n - \underline{r}_{n+1}$) suivante :

$$\rho(\underline{a}_1, \ldots, \underline{a}_Z) = A \exp\left\{ -\frac{3}{2a^2}\,\frac{1+\bar{\mu}^2}{1-\bar{\mu}^2}\,\sum_n (\underline{a}_n)^2 + \frac{3}{a^2}\,\frac{\bar{\mu}}{1-\bar{\mu}^2}\,\sum_n \underline{a}_n \cdot \underline{a}_{n+1} \right\} \qquad \text{(IV.16)}$$

où A est un facteur de normalisation à l'unité et $\bar{\mu}$ la moyenne du cosinus de l'angle de deux segments consécutifs. Cela permet d'obtenir l'expression suivante :

$$I(q) = N + 2N^2\,\frac{b}{\mathcal{L}}\,e^{\alpha}\left\{ \beta^{\beta}\left[\gamma(\alpha,\beta) - \gamma\left(\alpha, \beta\, e^{-\frac{\mathcal{L}}{b}}\right)\right] - \frac{b}{\mathcal{L}}\,\frac{d}{dy}\left[\beta^{-y}\left[\gamma(y,\beta) - \gamma\left(y, \beta\, e^{-\frac{\mathcal{L}}{b}}\right)\right]\right]_{y=\beta} \right\} \qquad \text{(IV.17)}$$

où $\alpha = \frac{q^2 b^2}{3}$, $\beta = \frac{q^2 b^3}{3\mathcal{L}}$ et $\mathcal{L}$ est la longueur du polymère déployé. La fonction γ est définie par l'intégrale suivante :

$$\gamma (p , a) = \int_o^a e^{-t} t^p \frac{dt}{t}$$

Cette expression générale donne bien les conditions aux limites de (IV. 15).

Les effets d'interactions à grande distance sont traduits par un nouveau paramètre le covolume. Il est défini , en considérant la chaîne comme un gaz dilué d'unité sphériques reliées entre elles par une probabilité de Gauss

$$v (T) = \int (1 - e^{- \frac{V (\underline{r})}{kT}}) \underline{dr} \qquad (IV. 18)$$

où $V (\underline{r})$ est l'énergie d'interaction monomère-monomère en présence du solvant.

A la température $T = \Theta$, définie par $v(\Theta) = 0$, les effets d'interaction monomère-monomère et monomère-solvant se compensent. Il n'y a plus d'effet de covolume et le polymère se comporte comme la chaîne idéale équivalente de rayon de giration R_o .

Aux températures $T < \Theta$ l'attraction monomère-monomère prédomine. Si la masse du polymère est suffisamment élevée ou la température assez basse il y a précipitation soit la séparation de phase.

Pour des températures $T \gtrsim \Theta$ le solvant est dit médiocre car le mélange polymère solvant s'effectue mal. En fait, usuellement, l'adjectif médiocre qualifie une solution dont la température Θ est voisine de la température ambiante.

Aux hautes températures ($T > \Theta$) les interactions attractives monomère-solvant prédominent. Le covolume est souvent, dans ce cas, appelé volume exclu car il tend à éloigner les monomères. La chaîne se dilate lorsque la température augmente. Son rayon de giration R est une fonction de la température. Un facteur de gonflement

$$\alpha^2 = \frac{R^2}{R_o^2} \qquad (IV. 19)$$

a été évalué par FLORY [27] qui a donné la relation fondamentale suivante :

$$\alpha^5 - \alpha^3 = \frac{3}{\pi} N^{1/2} \frac{v (T)}{l_\theta^3} \qquad (IV. 20)$$

où l_θ est la longueur de l'unité statistique de la chaîne gaussienne équivalente obtenue à $T = \Theta$.

Dès que les effets de volume exclu doivent être pris en compte, il n'est plus possible d'utiliser la notion de chaîne idéale équivalente et la relation (IV. 12), qui la caractérise, doit être remplacée par l'équation empirique de FLORY

$$L^2 = N^{1+\varepsilon} l^2 \qquad 0 < \varepsilon < 0,5 \tag{IV.21}$$

qui tient compte du gonflement. La chaîne n'est plus gaussienne.

Il faut noter que la température ne joue pas seulement sur les variations du volume exclu ; elle intervient aussi [31] sur les effets d'énergie interne, ce qui doit se traduire par des variations de l ou b. Ces variations sont faibles et négligées lors de l'interprétation des résultats expérimentaux, l et l_θ seront donc identifiés tout au long de cette étude.

Dans les paragraphes suivants et au cours de nos expériences seules des solutions en bon solvant ($T \gg \Theta$) seront considérées.

c - Techniques de mesures

Les méthodes de mesures, permettant d'obtenir les caractéristiques des hauts polymères en solution, utilisent essentiellement les techniques suivantes :

- Les mesures de viscosité
- Les mesures de pression osmotique
- La diffusion de lumière et de R.X.

Seules les deux dernières seront discutées ici car elles ne mettent pas en jeu les propriétés rhéologiques des solutions.

Dans l'hypothèse de l'absence d'interactions, la solution peut être considérée comme un gaz parfait très dilué qui obéit à l'équation d'état [27] :

$$\frac{\pi}{c} = \frac{\mathcal{N} k T}{M} \tag{IV.22}$$

où π est la pression osmotique et $\mathcal{N}$ le nombre d'Avogadro. L'augmentation d'intensité par rapport au solvant s'écrit :

$$I(q) = \frac{K \mathcal{N} c N^2}{M} f(q) = K_o c M f(q) \tag{IV.23}$$

La masse moléculaire M du polymère n'intervient dans ces relations qu'en raison de l'introduction de la concentration c donnée en gramme de soluté par unité de volume de solution.

La pression osmotique permet donc de mesurer la masse moléculaire tandis que l'intensité diffusée permet en outre d'obtenir les valeurs de R et b suivant le domaine de valeurs du vecteur de diffusion.

Pratiquement, ces grandeurs ne peuvent être mesurée que par extrapolation à concentration nulle. Il faut donc connaître leur dépendance en concentration lorsque les chaînes sont en interactions.

2 - Influence de la concentration

Que se passe-t-il lorsque le nombre de chaînes augmente dans la solution ?

Lorsqu'il ne s'y trouve que quelques chaînes isolées en interaction le problème théorique de l'interprétation des mesures de diffusion est très difficile à résoudre car le système est inhomogène. En effet, un élément de volume, supérieur à celui d'un monomère, peut contenir soit le solvant pur soit un mélange solvant-segments ; ceci est un effet direct de l'enchaînement. Par contre, lorsque la concentration augmente suffisamment pour que des chaînes se recouvrent, les éléments de volume diffusants comportent tous un mélange solvant-segments ce qui, a priori, doit faciliter un traitement théorique. Une représentation plane de ces deux types de solution est donnée figure 10.

C'est FLORY [27] qui a fait apparaître la distinction entre ces deux régimes lors d'une analyse critique du modèle du réseau de Flory-Huggins. Ce modèle représente une solution comme un réseau dont chaque site peut être occupé soit par une molécule de solvant, soit par un segment de chaîne. FLORY a montré que cette théorie, qui admet l'équiprobabilité d'avoir un segment sur chaque site, n'était raisonnable que si la concentration de la solution est suffisamment élevée et qu'il fallait adopter un autre traitement pour les solutions diluées. La limite entre ces deux régimes peut, comme l'a fait EDWARDS [26], être caractérisée par une concentration c^* au-delà de laquelle les polymères se recouvrent. Elle est donc définie par l'égalité de la distance moyenne d entre les centres de masse de deux molécules voisines et du rayon de giration, soit :

$$c^* = \frac{M}{\mathcal{N} R^3} \qquad \text{(IV. 24)}$$

Il est alors possible de définir les deux régimes de concentrations suivants :

- $c \ll c^*$ - C'est le régime dilué dans lequel les polymères sont éloignés et se repoussent. Il exige une étude théorique d'autant plus délicate qu'elle nécessite de tenir compte de l'influence des interactions sur la conformation d'un polymère.

- $c > c^*$ - C'est le régime semi-dilué. Les théories de Flory-Huggins et d'Edwards, permettant de prévoir le comportement d'une telle solution admettent l'hypothèse de l'interprétation des macromolécules.

Une étude plus détaillée de ces modèles est donnée dans les paragraphes suivants.

a - Régime dilué

Les méthodes théoriques utilisées consistent à faire des développements des fonctions thermodynamiques en fonction de la concentration. Ces traitements sont analogues à ceux pratiqués dans le cas des gaz réels. Ils conduisent à l'équation d'état suivante qui donne l'expression de la pression osmotique suivant un développement du viriel

$$\frac{\pi}{c} = \mathcal{N} kT \left[\frac{1}{M} + A_2 c + A_3 c^2 + \dots \right] \qquad (IV.25)$$

où A_2 est le deuxième coefficient du viriel qui s'exprime en fonction du covolume u entre macromolécules suivant la relation :

$$A_2 = \frac{\mathcal{N} u}{2 M^2} \qquad (IV.26)$$

En ce qui concerne la diffusion de lumière ou de neutrons, il s'agit de calculer le deuxième terme de (II. 29)

$$S_{12}(\underline{q}) = \sum_{\substack{s \\ t \neq s}}^{N_p} \sum_{i,j}^{N} \langle e^{i \underline{q} (\underline{r}_{is} - \underline{r}_{jt})} \rangle \qquad (IV.27)$$

qui ne tient compte que des corrélations entre segments de macromolécules différentes. Les théories suivantes admettent que les chaînes, bien qu'en interaction, conserve une conformation gaussienne. La théorie initiale de ZIMM [38] admet que l'interaction entre macromolécules peut se traduire par un modèle de coeur dur ; le résultat obtenu est inclu dans celui de la théorie de FLORY et BUECHE [39]. Cette dernière prend en compte une distribution des distances entre les centres de masse et admet l'interpénétration des chaînes. Cette théorie suppose, lors du calcul de $S_{12}(q)$, que la distribution de segments autour du centre de masse est une gaussienne dont l'écart quadratique moyen est $\frac{R^2}{3}$. FLORY, par cette hypothèse de gaussienne large, affaiblit considérablement les effets d'enchaînement des segments. Il est donc nécessaire, pour le calcul de $I(q)$ à $c = 0$, de conserver l'hypothèse de conformation gaussienne qui signifie que la distribution $W(r)$ des distances r de deux segments d'une même chaîne est une gaussienne qui ne dépend que de la longueur s du contour séparant ces deux segments. L'hypothèse de gaussienne large et celle de conformation gaussienne conduisent à des résultats analogues lorsque $qR < 1$ mais il n'en est plus de même [40] pour les valeurs supérieures du vecteur de diffusion. Cette théorie permet d'écrire :

$$\frac{K_o c}{I(q)} = \frac{1}{M f(q)} + 2 A_2(q) c + 0(c^2) \qquad (IV.28)$$

avec $A_2(q) = A_2(o)\, Q(q)$

L'expression préconisée par ZIMM est obtenue en remplaçant $A_2(q)$ par $A_2(o)$. La dépendance en q du terme A_2 caractérise l'hypothèse de l'interpénétration des chaînes. $Q(q)$ peut s'écrire plus précisément [39] :

$$Q(q) = e^{\frac{q^2 R^2}{3}} F(q^2 R^2, X_1) = Q'(q^2 R^2, X_1) \qquad (IV.29)$$

où X_1 est un paramètre qui dépend de la masse moléculaire et qui est proportionnel au volume exclu v (T). La valeur de ce paramètre est toujours inférieure à 5 dans les solutions usuelles [27] . La figure 11 montre la variation de $Q'(q^2 R^2)$ pour les valeurs 1, 2, 3 et 5 de X_1 . Sur cette figure il apparaît que $Q'(q^2 R^2)$ est une fonction faiblement décroissante pour $q^2 R^2 < 3$, domaine où il est possible d'admettre que l'approximation de gaussienne large est valable. Pour $q^2 R^2 > 3$ la variation de l'exponentielle dans la relation (IV. 27) est prédominante ; $Q(q)$ est alors une fonction fortement croissante mais l'hypothèse de gaussienne large est certainement fausse dans ce domaine de valeurs du vecteur de diffusion. Au point Ⓗ où $X_1 = 0$, ainsi que pour $qR \ll 1$ la fonction de $Q(q)$ est égale à l'unité.

Cette discussion permet d'expliquer pourquoi les expériences de diffusion de lumière sont toujours interprétées à l'aide de la relation de Zimm.

L'hypothèse de gaussienne large permet de faire une évaluation [28, 29] du covolume u d'une chaîne entière en fonction du covolume v d'un de ses maillons.

$$u = - \int 4 \pi h^2 \left[e^{-\frac{F(h)}{kT}} - 1 \right] dh \qquad (IV.30)$$

où F (h) est l'énergie libre d'interaction de deux polymères dont la distance entre centres de masse est h . Ce calcul peut être fait [28] en considérant qu'une chaîne est constituée d'une distribution homogène de segments contenus dans une sphère de rayon αL_o , hypothèse qui remplace celle de la gaussienne large mais qui néglige aussi les effets d'enchaînement à courte distance. Il admet en outre que lors de l'interpénétration chacune des sphères reste indéformable. Le volume commun à deux sphères interpénétrées s'écrivant :

$$g(z) = 1 - \frac{3}{2} z + \frac{1}{2} z^3 \qquad \text{avec} \quad z = \frac{h}{\alpha L_o} \qquad (IV.31)$$

il obtient :

$$u = 4 \pi (\alpha L_o)^3 \int_o^1 dz\, z^2 \left(1 - e^{-2(\alpha^2 - 1) g(z)}\right) \qquad (IV.32)$$

De plus, en utilisant la relation de FLORY (IV. 20) sous la forme :

$$\alpha^2 - 1 = \frac{3}{\pi} \frac{N^2 v}{\alpha^3 L_o^3} \qquad (IV.33)$$

l'expression (IV. 32) devient :

$$\frac{u}{N^2 v} = 12 (\alpha^2 - 1)^{-1} \int_o^1 dz\, z^2 \left[1 - e^{-2(\alpha^2 - 1) g(z)}\right] \qquad (IV.34)$$

Cette relation, qui permet de calculer le rapport du covolume de chaîne au covolume par segment, est importante. Un calcul numérique donne la variation de $\frac{u}{N^2 v}$ en fonction de $\alpha^5 - \alpha^3$, figure 12.

Ces résultats montrent que :

- En solvant Θ $u = N^2 v$ ce qui signifie que chacun des segments d'une chaîne interagit avec tous les segments de l'autre chaîne. En fait, comme $v(\Theta) = 0$, le terme A_2 est nul et si les ordres supérieurs en concentration sont négligeables, l'intensité diffusée par ce gaz parfait de macromolécules est donnée par la relation (IV.23).

- $\frac{u}{N^2 v}$ est une fonction rapidement décroissante de $v(T)$ au voisinage de $\alpha = 1$, la décroissance est ensuite très lente.

- Lorsque $\alpha >> 1$, les chaînes sont en bon solvant, $u < N^2 v$ ce qui signifie que plus la chaîne est en expansion plus le nombre de segments participant à l'interaction diminue. L'expression (IV.34) devient, dans ce cas limite, $u = \frac{4\pi}{3} (\alpha L_o)^3$ ce qui revient à utiliser un modèle de sphères dures.

Lorsque le domaine de variation du vecteur de diffusion est celui défini par la double inégalité $R^{-1} << q << b^{-1}$, l'intensité diffusée obéit à la relation :

$$\frac{K_o c}{I(q)} = \frac{1}{M} \frac{q^2 L^2}{12} + 2 A_2 Q(q) c \qquad \text{(IV.35)}$$

en admettant que la chaîne conserve une conformation gaussienne comme le font pratiquement les expérimentateurs qui étudient les solutions diluées par diffusion de lumière.

Dans ces conditions, $I(q)$ s'écrit sous la forme suivante :

$$I(q) = \frac{K_1 c}{q^2 + \xi_d^{-2}(q)} \qquad \text{(IV.36)}$$

avec
$$K_1 = \frac{12 K \mathcal{N}}{m l^2} \qquad \text{(IV.37)}$$

et
$$\xi_d(q) = \xi_d (Q(q))^{-1/2} \qquad \text{(IV.38)}$$

où
$$\xi_d = \left[\frac{m l^2}{12 \mathcal{N}_c} \left(\frac{N^2}{u} \right) \right]^{1/2} \qquad \text{(IV.39)}$$

Ces dernières relations entraînent les remarques suivantes :

- ξ_d (q) est une fonction faiblement croissante du vecteur de diffusion ; si cette dépendance est négligeable, l'intensité diffusée I (q) est une lorentzienne de largeur ξ_d^{-1}.

- Dans le domaine de concentration considéré, la quantité ξ_d (q) $\sqrt{c}$ est indépendante de la concentration.

- La dépendance de ξ_d en fonction de la masse se fait par l'intermédiaire de $\frac{u}{N^2}$ donc du gonflement α d'après la relation (IV. 34). Comme α varie en $M^{1/10}$, en bon solvant, la largeur de la courbe diffusée (IV. 36) dans le régime dilué ne doit être que faiblement dépendante de la masse. En fait, les résultats expérimentaux de pression osmotique et de diffusion de lumière montrent que le deuxième coefficient du viriel A_2 décroît plus vite, lorsque la masse augmente, que ne le prévoit les théories du régime semi-dilué. Néanmoins cette variation reste très faible [27]. Par exemple dans le cas d'une solution de polystyrène dans du benzène, le passage d'une masse moléculaire de $7,5.10^6$ à $7,5.10^4$ ne correspond qu'à une augmentation du A_2 que d'un facteur voisin de deux.

- Afin d'avoir un ordre de grandeur de cet élargissement, évaluons ξ_d pour une solution contenant 10^{-3} g.cm^{-3} de polystyrène (m $\sim$ 100 , 1 $\sim$ 20 Å) dans du benzène ($A_2 \sim 4.10^{-4}$ cm^3.g^{-2}) ; la valeur ainsi obtenue est environ 600 Å. Une telle dimension est relativement facile à mesurer en diffusion de lumière mais il n'en est pas de même en diffusion de neutrons vu les faibles longueurs d'ondes de ces derniers. Lorsque la concentration augmente la solution tend vers le régime semi-dilué, avant de l'atteindre les autres coefficients du viriel augmentent la largeur de la lorentzienne la rendant plus accesible à la technique neutronique.

b - Régime semi-dilué

Dans ce domaine de concentration ($c > c^*$) les seules théories existantes admettent l'interpénétration aléatoire des chaînes, figure 10. Cette hypothèse simplifie les calculs par elle permet de considérer la solution comme un mélange homogène de segments et de molécules de solvant. Les seules interactions à considérer sont donc celles entre unités statistiques et la difficulté essentielle réside dans la réintroduction de l'enchaînement.

La théorie la plus ancienne, celle de FLORY-HUGGINS [27], dérive l'équation d'état de l'accroissement de l'énergie libre du mélange ΔF . Dans le cas d'une solution binaire simple contenant n_1 molécules du type 1 et n_2 du type 2 la partie entropie ΔS de ΔF s'écrit :

$$\Delta S = k \left[n_1 \operatorname{Log} \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \operatorname{Log} \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right]$$

FLORY et HUGGINS tiennent compte des différences entre polymère et solvant en considérant que les molécules du type 2 contiennent N segments de même volume que le solvant et écrivent :

$$\Delta S = k \left[n_1 \operatorname{Log} \frac{n_1}{n_1 + N n_2} + n_2 \operatorname{Log} \frac{N n_2}{n_1 + N n_2} \right] \qquad \text{(IV. 40)}$$

De ΔF ces auteurs parviennent à l'équation d'état suivante :

$$\frac{\pi}{c} = \mathcal{N} \rho kT \left[\frac{1}{M} + A'_2 c + B' c^2 + \dots \right] \qquad (IV.41)$$

où les deuxième et troisième coefficients A'_2 et B' traduisent respectivement les interactions à deux ($A'_2 \sim v$) et à trois segments.

Cette théorie n'est pas en bon accord avec les résultats expérimentaux. En effet, la dépendance en température de A'_2 n'est pas celle prévue. D'autre part, les résultats expérimentaux ne peuvent être ajustés qu'en utilisant plusieurs termes du développement alors qu'il semble probable qu'il existe un domaine de concentration où les chaînes se recouvrent mais où seules les interactions binaires entre segments doivent intervenir.

Plus récemment, EDWARDS [26] a élaboré une théorie prévoyant le comportement d'une solution dans un domaine plus restreint de concentration qu'il appelle le régime semi-dilué. Ce régime est déterminé par les inégalités

$$1 < d_m \ll d < R_o \qquad (IV.42)$$

où $d_m = d N^{1/3}$ est la distance moyenne entre unités statistiques. Dans ce domaine il pense que la densité de segments reste suffisamment faible pour n'avoir à considérer que les interactions binaires entre ces segments. La solution est donc constituée d'une densité $\rho(\underline{r})$ de maillons qui fluctue autour d'une densité moyenne ρ_o. Les interactions s'expriment en fonction du seul volume exclu v, elles sont de la forme $v\,\delta(\underline{r})$ et produisent un champ d'interaction qui fluctue autour d'une valeur moyenne. Comme en moyenne le champ est supposé constant, chaque macromolécule n'étant pas soumise à des forces se comporte comme sa chaîne idéale équivalente. Le déroulement du calcul d'Edwards est décrit dans l'Annexe I, il conduit à l'équation d'état

$$\frac{\pi}{c} = \mathcal{N} \rho kT \left[\frac{1}{M} + A'_2 c - \frac{1}{24\pi} \xi_{sd}^{-3} c^{-1} \right] \qquad (IV.43),$$

Cette équation ne diffère des deux premiers termes de (V.41) que par un terme négatif variant en $\sqrt{c}$. Le paramètre ξ_{sd}, définit par la suite, rend compte de l'enchaînement.

Ces hypothèses d'EDWARDS ont été reprises par JANNINK et DE GENNES [28, 41] qui utilisent l'approximation des phases aléatoires (R.P.A.) afin de déterminer la fonction réponse du système donc de l'intensité diffusée. Ce calcul, détaillé dans l'Annexe II, conduit à l'équation d'état(IV.43), il met en évidence que le terme $\xi_{sd}^{-3} c^{-1}$ provient des corrélations de fluctuations de densité qu'omet la théorie de Flory-Huggins.

La R.P.A. [42] consiste à exprimer la fonction réponse $\chi(\underline{r})$ des fluctuations de densité du système en interactions en fonction de $\chi_o(\underline{r})$ la fonction réponse du système sans interaction par l'intermédiaire d'un champ moyen. C'est donc une bonne approximation

lorsque les fluctuations de densité sont faibles. Elle permet d'exprimer l'intensité diffusée sous la forme

$$I(\underline{q}) = K\, kT\, \frac{\chi_o(\underline{q})}{1 + kT\, v\, \chi_o(\underline{q})} \qquad (IV.44)$$

où k est la constante de Boltzmann et $\chi_o(\underline{q})$ la transformée de Fourier de la fonction réponse des chaînes sans interactions. Ceci traduit tout naturellement l'enchaînement

$$\chi_o(\underline{q}) = N_p N^2 (kT)^{-1} f(\underline{q}) \qquad (IV.45)$$

Lorsque les valeurs du vecteur de diffusion sont telles que $R^{-1} < q < b^{-1}$ l'intensité (V.44) s'écrit

$$I(q) = \frac{K_1 c}{q^2 + \xi_{sd}^{-2}} \qquad (IV.46)$$

avec

$$\xi_{sd} = \left[\frac{m l^2}{12 \mathcal{N}_c} \cdot \frac{1}{v}\right]^{1/2} \qquad (IV.47)$$

et où K_1 est encore la constante définie par (IV.37).

Les relations (IV.37), (IV.46 et (IV.47) suggèrent les remarques suivantes :

- Dans ce domaine de variation du vecteur de diffusion la variation de l'intensité en fonction du vecteur de diffusion est une forme lorentzienne. Dans cette théorie ξ_{sd} est indépendant de q.

- Comme chaque chaîne est supposée avoir un comportement gaussien les paramètres K_1 et ξ_{sd} doivent être rigoureusement indépendants de la masse moléculaire des polymères utilisés.

- Dans le domaine de concentration défini par les inégalités (IV.42) la quantité $\xi_{sd}\sqrt{c}$ doit être indépendante de c. Ce résultat est analogue à celui trouvé en régime dilué.

- Comme le covolume v (T) est un paramètre indépendant du régime de concentration de la solution, il est possible d'évaluer le rapport ξ_{sd}/ξ_d qui obéit à la relation

$$\left(\frac{\xi_{sd}\sqrt{c}}{\xi_d\sqrt{c}}\right)^2 = \frac{u}{N^2 v} \qquad (IV.48)$$

La mesure de ce rapport permet d'obtenir la valeur de l'intégrale (IV.34). Ce résultat implique que la valeur de ξ_d doit être supérieure à celle de ξ_{sd}.

Il est possible d'évaluer les valeurs relatives de ξ_{sd} et de R_o en effet (IV.47) peut s'écrire

$$\xi_{sd}^{-2} = \frac{12\, N\, v}{d^3 l^2} > \frac{12\, N\, v}{R_o^3 l^2} \qquad (IV.49)$$

ou comme $R_o^2 = \frac{N l^2}{6}$

$$\xi_{sd}^{-2} R_o^2 > 2 N^{1/2} \frac{v}{l^3} = 2 (\alpha^5 - \alpha^3) \qquad \text{(IV. 50)}$$

donc en bon solvant

$$\xi_{sd} < R_o \qquad \text{(IV. 51)}$$

Ces résultats peuvent être retrouvés à l'aide du calcul d'Edwards mais le développement du logarithme de la fonction de Green en fonction du champ [29] nécessite que l'inégalité

$$d < \xi_{sd} \qquad \text{(IV. 52)}$$

soit satisfaite. Cette condition n'est pas imposée par l'approximation des phases aléatoires.

Pour donner une interprétation physique du paramètre ξ_{sd} il faut revenir dans l'espace réel en prenant la transformée de Fourier de $\chi (\underline{q})$ soit :

$$\chi (\underline{r}) \sim \frac{e^{-\frac{r}{\xi_{sd}}}}{r} \quad \text{pour} \quad 1 < r < R_o \qquad \text{(IV. 53)}$$

Ainsi ξ_{sd} apparaît comme une longueur de cohérence au-delà de laquelle les fluctuations de densité de monomères ne sont plus corrélées. Ceci peut s'exprimer en disant, comme le fait EDWARDS, que la présence des autres chaînes annule les corrélations de positions entre deux segments d'une chaîne à un autre segment de la même chaîne si la distance séparant ces deux segments est supérieure à ξ .

Notons que lorsque la température tend vers Θ la longueur de corrélation tend à diverger mais il ne faut pas oublier que pour $r > R_o$ la fonction réponse $\chi (\underline{r})$ n'obéit plus à la loi (IV. 53) mais a une décroissance gaussienne ce qui implique que la portée des corrélations de fluctuations de densité reste finie et limitée à une distance voisine de R_o .

Ces remarques impliquent que l'observation du régime semi-dilué ne peut être faite qu'en bon solvant où les effets de volume exclus sont importants.

Il n'y a pas eu avant nos mesures d'expériences permettant de vérifier la théorie d'Edwards.

c - Régime intermédiaire

Dans le régime dilué les chaînes sont bien séparées et se repoussent, elles ont un rayon de giration $R = \alpha R_o$ tandis qu'en régime semi-dilué elles se recouvrent et leur rayon de giration est R_o . Dans le régime intermédiaire, les solutions ont des concentrations de l'ordre de c^*, les collisions entre polymères sont nombreuses mais insuffisamment pour qu'il soit possible d'admettre une densité homogène de segments. Aucune théorie ne permet

de prévoir le comportement de la solution. Il est seulement possible de prévoir que dans ce régime le rayon de giration des chaînes doit diminuer progressivement lorsque la concentration augmente. Comme pour $c < c^*$ et $c > c^*$ et $R^{-1} << q \lesssim b^{-1}$, l'intensité diffusée est en première approximation une forme lorentzienne du vecteur de diffusion il est naturel d'admettre qu'il en sera de même ici, soit

$$I(q) = \frac{K_1 c}{q^2 + \xi_i^{-2}} \qquad \text{(IV. 54)}$$

où ξ_i est une fonction inconnue des différents paramètres de la solution.

Si la relation (IV. 28) est prolongée d'un troisième terme $B c^2$ de son développement en concentration, $\xi_i \sqrt{c}$ doit varier comme :

$$\xi_i \sqrt{c} \sim (2 A_2 + B c)^{-1/2} \qquad \text{(IV. 55)}$$

B est le troisième coefficient du viriel, il rend compte des interactions impliquant trois macromolécules. Dans un modèle de sphères dures, ce paramètre s'exprime en fonction du carré de A_2 [27], il est positif, c'est-à-dire que pour les faibles valeurs de la concentration pour lesquelles la solution est dans le régime intermédiaire $\xi_i \sqrt{c}$ est une fonction décroissante de la concentration. Ce résultat est cohérent avec la relation (IV. 48) qui implique l'inégalité suivante :

$$\frac{\xi_{sd} \sqrt{c}}{\xi_d \sqrt{c}} < 1 \qquad \text{(IV. 56)}$$

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

De l'exposé des modèles théoriques, il ressort que la mise en évidence expérimentale du régime semi-dilué doit être soumise à la vérification des trois points suivants :

- L'intensité est bien une forme lorentzienne du vecteur de diffusion

$$b < q^{-1} < R \qquad I(q) = \frac{K_1 c}{q^2 + \xi^{-2}} \qquad \text{(IV. 57)}$$

- La variation de $\xi \sqrt{c}$ en fonction de c est bien une courbe, analogue à celle représentée figure 13, qui présente deux plateaux de part et d'autre de c^*.

- En régime semi-dilué la valeur de $\xi \sqrt{c}$ est indépendante de la masse moléculaire du polymère utilisé.

Les paragraphes suivants détaillent les méthodes utilisées pour atteindre cet objectif.

1 - Conditions expérimentales

Le polymère utilisé ici est du polystyrène atactique car c'est un polymère flexible très étudié. Le monomère (C_8H_8) est composé de deux liaisons carbone-carbone dont les liaisons latérales comportent trois atomes d'hydrogène et un noyau phényl. L'existence de ce noyau φ donne une rigidité à courte distance, il lui correspond une longueur de persistance $b = 9,1$ Å [43]. Les échantillons et leurs caractéristiques proviennent du Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg ; leurs masses moléculaires (M_w) sont $M_1 = 650\,000$ et $M_2 = 2\,090\,000$. Les rayons de giration de ces échantillons, dissous dans du benzène, sont respectivement $R_1 = 510$ Å et $R_2 = 920$ Å [44] ; ces valeurs sont obtenues par diffusion de lumière à température ambiante. Ces caractéristiques permettent l'étude des solutions par diffusion de neutrons dans les conditions $b < q^{-1} < R_g$ de la relation (IV. 9). Dans ce domaine la polydispersité et les ramifications n'influencent pas la variation en q^{-2} de l'intensité diffusée [45 , 46] .

Le solvant choisit est le benzène deutérié C_6D_6 pour les raisons suivantes :

- Il donne un bon facteur de contraste

- Un polystyrène de masse $M_3 = 7\,500\,000$ en solution dans du benzène (C_6H_6) a été étudié [47] par diffusion de lumière dans les conditions de (IV. 9). Les résultats de ces mesures peuvent donc être comparés avec ceux obtenus par diffusion de neutrons.

- C'est un très bon solvant du polystyrène car la température Θ d'une telle solution est inférieure à - 70°C.

- Il est facile de l'obtenir. Le C_6D_6 utilisé ici provient du Service des Molécules Marquées du Centre d'Etudes Nucléaires de Salcay (C.E.A.). Son enrichissement isotopique est de 99,5 °/₀ .

Les concentrations utilisées couvrent une gamme comprise entre 10^{-3} et 10^{-1} g. cm^{-3} qui comprend les valeurs des concentrations c^* relatives aux différentes masses moléculaires, soient :

$$c_1^* = 8,25\ 10^{-3}\ g.cm^{-3}$$

$$c_2^* = 4,45\ 10^{-3}\ g.cm^{-3}$$

$$c_3^* = 1,21\ 10^{-3}\ g.cm^{-3}$$

La capsule contenant ces solutions est un parallélépipède rectangle, fabriqué avec un clinquant de cuivre de 0,1 mm d'épaisseur, présentant au faisceau une largeur de 30 mm et une hauteur de 50 mm ; son épaisseur est de 10 mm. Cette dernière dimension est déterminée afin que le facteur de transmission de la solution la plus concentrée soit supérieur à 0,3 ce qui permet de limiter les effets de diffusion multiple. Le volume de la solution nécessaire est de 13 cm^3.

Le montage expérimental est celui décrit dans le Chapitre III ; il comporte les fentes anti-divergentes rectangulaires. Le faisceau incident utilisé a un spectre en longueur d'onde $f(\lambda)$, figure 14, il est choisit pour ses caractéristiques moyennes, (III. 2) et (III. 3)

$$\lambda_o = 5,7 \ \mathring{A} \qquad \sigma_o = 1,9 \ \mathring{A}$$

Les angles θ d'observation de l'intensité diffusée sont choisis de telle sorte que les variations des valeurs du vecteur moyen de diffusion $\underline{q}_o$

$$|\underline{q}_o| = \frac{2\pi}{\lambda_o} \theta \qquad \text{(IV. 58)}$$

soient comprises entre 10^{-2} et 6.10^{-2} $\mathring{A}^{-1}$. Ce domaine de variation satisfait la double inégalité $b < q_o^{-1} < R$ nécessaire pour que l'intensité diffusée soit une forme lorentzienne du vecteur de diffusion.

2 - Analyse des résultats

Les points de mesure donnant l'intensité totale diffusée par ces solutions en fonction de l'angle θ sont portés figure 15 pour les solutions de polystyrène de masse moléculaire M_1 et figure 16 pour celles correspondant à la masse M_2. Sur cette dernière les triangles sont les points de mesure obtenus à partir du solvant pur (c = 0). Pour les concentrations élevées, les valeurs de l'intensité étant voisines, les courbes sont translatées afin d'éviter qu'elles s'enchevêtrent. L'intensité est donnée en unité arbitraire. Pour fixer un ordre de grandeur du signal, la solution contenant 0,04 $g.cm^{-3}$ de polymère de masse M_1 donne un taux de comptage d'environ 500 coups par minute à un angle de diffusion $\theta = 30.10^{-3}$ radians. Sur ces graphiques les barres d'erreur dues aux fluctuations des comptages sont de l'ordre de l'épaisseur des cercles représentant les points de mesure.

Ces points expérimentaux sont ajustés par la forme analytique suivante issue de (III. 5) et (IV. 57), soit :

$$I_c(\theta) = A\,c \int_o^\infty d\lambda \, \frac{f(\lambda)}{\left(\frac{2\pi\theta}{\lambda}\right)^2 + \xi^{-2}} + T(c)\, g(\theta) + B\,c \qquad \text{(IV. 59)}$$

Le premier terme est la forme lorentzienne (IV. 59) compte tenu de la distribution en longueur d'onde du faisceau incident. Le deuxième terme tient compte du bruit de fond provenant du faisceau direct : $g(\theta)$ est une forme analytique de l'intensité diffusée par le solvant pur dans la capsule. Elle est obtenue par une mesure. La relation utilisée ici,

$$g(\theta) = X_o + \frac{X_1}{\theta} + \frac{X_2}{\theta^2} + \frac{X_3}{\theta^3}$$

où X_o, X_1, X_2, X_3, sont des constantes, est peu importante. Il suffit que l'ajustement des points expérimentaux par cette fonction soit correct, ce dont il est facile de s'assurer figure 16 où la courbe $g(\theta)$ est représentée en pointillé et les points de mesure par des triangles.

Lorsque la concentration augmente l'intensité transmise diminue du fait de la diffusion cohérente et incohérente ainsi que de l'absorption des atomes du soluté. Comme ce dernier contient une forte proportion de protons dont la section efficace incohérente est très importante, il est possible de négliger les autres causes d'affaiblissement du faisceau incident. La transmission relative T (c), rapportée au solvant pur, est mesurée pour chaque concentration. Elle permet de tenir compte de la diminution de ce bruit de fond. Les neutrons diffusés par les protons du soluté se répartissent sur 4 π stéradians, ils produisent un bruit de fond plat dont il est tenu compte dans (IV. 59) par le terme B c . Une valeur supérieure de B c est obtenue expérimentalement en mesurant l'intensité diffusée à un angle $\theta = 10°$.

La méthode d'ajustement utilisée [48] permet de donner les trois paramètres A , ξ et B , ainsi que leurs incertitudes. Les courbes tracées en traits pleins sur les figures 15 et 16 sont les courbes ainsi calculées. Elles montrent le bon accord qu'il existe entre la forme analytique (IV. 59) et les points expérimentaux. Parmi les critères d'ajustement donnés par la méthode [48] c'est la courbe des écarts entre les valeurs des points de mesure et celles des points calculés qui est choisie. Un exemple est montré figure 17, il correspond aux différences obtenues avec la solution contenant 0,045 g. cm^{-3} de polystyrène de masse M_2 . La qualité de l'ajustement s'y traduit par une répartition aléatoire de part et d'autre de l'écart nul. Ce n'est pas le cas, figure 18, pour la courbe obtenue avec la solution contenant 0,10 g. cm^{-3} de polystyrène de masse M_1 . A l'aide de ce critère on constate que l'ajustement est bon pour toutes les courbes, sauf pour celles obtenues avec les solutions ayant les concentrations les plus élevées, soient 0,08 et 0,10 g. cm^{-3}.

La constante A , dans (IV. 59), est proportionnelle à K_1 , au temps de mesure, au flux de neutrons incident et au volume de la solution. C'est donc une quantité qui doit être indépendante de la concentration. Ces valeurs fournies par le programme d'ajustement, figure 19, confirment bien cette hypothèse.

Les valeurs de ξ sont portées dans un tableau figure 20. Ce tableau est complété par les valeurs de ce paramètre déduit des résultats obtenus en diffusion de lumière, figure 21, par BENOIT et PICOT [47]. Ces auteurs ont étudié un polystyrène de masse moléculaire $M_3 = 7,5.10^6$ en solution dans du benzène. Le rayon de giration de ce polymère dans ce solvant est de 2 200 Å. Le domaine de concentration, compris entre $2,5.10^{-4}$ et $6,19.10^{-3}$ g. cm^{-3}, recouvre et prolonge celui des solutions étudiées ici. Les valeurs du vecteur de diffusion q sont comprises entre 6.10^{-4} et $2,23.10^{-3}$ Å^{-1}. Ce domaine de valeurs est beaucoup mieux adapté à une mesure de ξ_d qui a une valeur plus importante que ξ_{sd} . Les courbes donnant les valeurs de l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion sont ajustées, à l'aide du programme déjà cité, par la forme analytique suivante :

$$I(q) = \frac{A_L \, c}{q^2 + \xi^{-2}} \qquad \text{(IV. 60)}$$

Pour ce faire il n'a été utilisé que les points expérimentaux correspondants à une variation de I (q) en q^{-2}. A_L et ξ sont les paramètres permettant l'ajustement. Les courbes ainsi déter-

minées correspondent aux traits pleins de la figure 19. Les résultats obtenus avec la concentration $c = 0,873$ ne sont pas utilisés, la courbe étant trop concave pour être assimilée à une droite.

La variation de A_L en fonction de c montre, figure 22, que, dans la limite des barres d'erreurs, c'est un paramètre relativement indépendant de la concentration.

3 - Précision des résultats

Les principales causes d'erreurs systématiques susceptibles d'entacher les résultats précédents peuvent provenir d'un effet de diffusion multiple et d'une mauvaise évaluation du bruit de fond. Afin d'en mesurer les effets, des expériences sont refaites avec deux solutions contenant 0,02 et 0,06 $g.cm^{-3}$ de polystyrène de masse M_1. Les conditions expérimentales étant rigoureusement les mêmes que précédemment, à l'exception de la distribution en longueur d'onde $f'(\lambda)$ du faisceau incident dont les nouvelles caractéristiques sont $\lambda'_o = 9,8$ Å et $\sigma'_o = 2,24$ Å. Une telle augmentation de la longueur d'onde doit fortement accentuer les effets de diffusion multiples si ils existaient lors des premières expériences. D'autre part, le bruit de fond a été dans cette expérience, mesuré à l'aide de solutions témoins comportant le même nombre de protons que la solution de polymère correspondante. Les solutions témoins, obtenues par dissolution d'éthyl-benzène (C_8H_{10}) dans du benzène deutérié, ne fournissent pas un signal cohérent dans le domaine de variation du vecteur de diffusion utilisé ici. Les différences d'intensité ainsi obtenues sont alors ajustées à l'aide de la forme analytique suivante :

$$I(\theta) = A' \int \frac{f'(\lambda)}{\left(\frac{2\pi}{\lambda}\theta\right)^2 + \xi^{-2}} \, d\lambda \qquad (IV.61)$$

Le tableau suivant permet de comparer les valeurs de ξ obtenues suivant les deux méthodes de mesure précédentes :

λ_o Å / c $g.cm^{-3}$	5,7	9,8
0,02	47 Å	55 Å
0,06	29 Å	22 Å

Comme, à concentration égale, les valeurs de ξ obtenues sont peu différentes et que le signe de cette différence ne dépend pas de la longueur d'onde, il est possible d'affirmer que les effets de diffusion multiple et de soustraction du bruit de fond, n'ont pas d'influence sur les valeurs de cette longueur d'écran.

D'autre part, les effets de la divergence angulaire sont négligeables. Pour s'en assurer il suffit de faire la convolution du premier terme de (IV. 59) et de la fonction de distribution gaussienne mesurée de l'intensité incidente en fonction de l'angle. Cela revient pour l'ajustement à remplacer le premier terme de (IV. 59) par l'expression :

$$I_1(\theta_o) = A\,c \int_o^\infty d\lambda \int_o^\infty d\theta \; \frac{f(\lambda)\, e^{-\frac{(\theta-\theta_o)^2}{2\sigma_\theta^2}}}{\left(\frac{2\pi\theta}{\lambda}\right)^2 + \xi^{-2}} \qquad \text{(IV. 62)}$$

Cette correction effectuée pour une solution de concentration de 0, 02 $g.cm^{-3}$, n'a entraîné qu'une variation relative de la valeur de ξ inférieure à la précision de la valeur obtenue initialement.

4 - Analyse des mesures de pression osmotique

C. STRAZIELLE a réalisé ces expériences au C.R.M. de Strasbourg. Deux séries de mesures de la pression osmotique en fonction de la concentration ont été relevées avec des échantillons de polystyrène de masses moléculaires

$$M_4 = 310\,000 \left(\frac{M_w}{M_n} = 1,05\right) \quad \text{et} \quad M_5 = 550\,000 \left(\frac{M_w}{M_n} = 1,3\right)$$

dissous dans du toluène. A température ambiante ce solvant a la même influence sur la conformation d'une macromolécule de polystyrène que le benzène. Les valeurs de c^* correspondantes sont

$$c_4^* = 1,1 \;\; 10^{-2} \;\; g.cm^{-3}$$

$$c_5^* = 1,3 \;\; 10^{-2} \;\; g.cm^{-3}$$

Les domaines de concentrations étudiés sont de $1,9.10^{-3}$ à 4.10^{-2} $g.cm^{-3}$ pour M_4 et de $1,3.10^{-3}$ à 4.10^{-2} $g.cm^{-3}$ pour M_5. Les valeurs des points de mesure ainsi obtenues apparaissent sur les figures 23 et 24.

L'analyse de ces résultats [49 , 50] est obtenue en utilisant le programme d'ajustement déjà cité dans ce chapitre. Pour les valeurs de la concentration inférieures ou égales à c^* la forme analytique utilisée dans le programme est

$$\frac{\pi}{c} = X_1 + X_2\, c + X_3\, c^2$$

Elle correspond à la relation théorique

$$\frac{\pi}{c} = \mathcal{N} kT\left[\frac{1}{M} + A_2\, c + A_3\, c^2 + \ldots\right] \qquad \text{(IV. 25)}$$

Tandis que pour les valeurs de la concentration supérieure ou égale à c^* la forme analytique utilisée est

$$\frac{\pi}{c} = X'_1 + X'_2 c - X'_3 \sqrt{c}$$

qui correspond à l'expression d'Edwards

$$\frac{\pi}{c} = \mathcal{N} kT \left[\frac{1}{M} + A'_2 c - \frac{1}{24 \pi} \xi_{sd}^{-3} c^{-1} \right] \qquad (IV.43)$$

Les figures 23 et 24 montrent que l'accord entre les courbes théoriques (tireté pour la relation (IV. 25) et en trait plein pour la relation d'Edwards) et les points expérimentaux, est bon. Mais cela n'est pas très significatif puisque trois paramètres sont utilisés pour chaque portion de courbe. Les valeurs de ces paramètres sont données dans le tableau suivant :

	X_1	X_2	X_3	X'_1	X'_2	X'_3
M_4	108	$9,6.10^3$	$2,9.10^5$	632	$3,7.10^4$	$4,6.10^3$
M_5	72,7	$5,7.10^3$	$7,3.10^5$	190	$3,15.10^4$	$3 .10^3$

Les incertitudes relatives sur ces valeurs sont de l'ordre de 100 °/₀ ce qui est normal étant donné le grand nombre de paramètres utilisés. Ce tableau indique que l'analyse des mesures de pression osmotique confirme l'ordre de grandeur des résultats obtenus précédemment par les autres techniques.

La valeur de ξ_{sd} pourrait être déduite de celle de X'_3 en normalisant cette valeur à l'aide de X'_1 et de la masse moléculaire M_n. Mais, comme DE GENNES en a fait la suggestion, une correction légère a été apportée [50] à la relation (IV.43) afin que la valeur de la pression osmotique reste positive (comme elle doit l'être physiquement) quelle que soit la concentration. Cette opération augmente la valeur du premier terme de (IV.43), ce qui explique (figures 23 et 24) que les courbes tiretées et continues n'ont pas la même valeur à concentration nulle. La valeur de ξ_{sd} est donc déduite de celle de X'_3 et de celle de X_1. L'expression utilisée est donc :

$$\xi \sqrt{c} = \left(\frac{X_1}{X'_3} \frac{M}{\mathcal{N} 24 \pi} \right)^{1/3} \qquad (IV.63)$$

Les valeurs ainsi obtenues sont :

$$\xi \sqrt{c} = 4,1\ 10^{-8}\ cm^{-1/2} . g^{1/2} \quad \text{pour la masse } M_4$$

$$\xi \sqrt{c} = 6,4\ 10^{-8}\ cm^{-1/2} . g^{1/2} \quad \text{pour la masse } M_5$$

Sur les courbes des figures 23 et 24 les valeurs des pentes à l'origine φ_d permettent de déterminer le coefficient A_2 tandis que les pentes φ_{sd} permettent de mesurer A'_2 si la concentration est suffisamment élevée pour pouvoir négliger le terme variant en $\sqrt{c}$ dans (V.43). Ces données permettent de mesurer le rapport $u / N^2 v$ à l'aide de la relation suivante :

$$\frac{X_2}{X'_2} = \frac{A_2}{A'_2} = \frac{u}{N^2 v} \qquad \text{(IV.64)}$$

Les valeurs ainsi obtenues sont :

$$\frac{u}{N^2 v} = 0,26 \qquad \text{pour la masse } M_4$$

$$\frac{u}{N^2 v} = 0,18 \qquad \text{pour la masse } M_5$$

Elles peuvent être comparées à celle déduite de résultats expérimentaux de KUWAHARA et al. [51]. Ces auteurs ont effectué des mesures de la pression osmotique de solutions d'un polystyrène de masse 15 000 dissous dans du benzène pour un domaine de concentrations atteignant $0,2 g\ cm^{-3}$. La valeur 0,22 obtenue, est en accord avec les résultats précédents.

III - DISCUSSION DES RESULTATS

Dans le régime dilué les valeurs de ξ_d sont déterminées à l'aide des mesures de diffusion de lumière. Alors que dans le régime semi-dilué les valeurs du rayon d'écran ξ_{sd} sont obtenues des mesures de diffusion de neutrons. Quant aux valeurs de ξ_i du régime intermédiaire elles sont déduites des résultats obtenus par ces deux techniques. La figure 25 montre la courbe $\xi \sqrt{c} = f(c)$, les ronds proviennent des mesures de BENOIT et PICOT tandis que les triangles et les carrés correspondent aux valeurs obtenues en diffusion de neutrons. L'ensemble de ces valeurs forme une courbe continue cohérente qui ne laisse aucun doute sur la compatibilité des résultats obtenus à l'aide de ces deux techniques de mesure.

Il faut noter que les domaines de variations des valeurs du vecteur de diffusion utilisés en diffusion de lumière et de neutrons ne se recouvrent pas. Ceci entraîne une moins bonne précision sur les valeurs de ξ_i.

Dans ce qui suit, l'hypothèse lorentzienne et l'existence du régime dilué vont être discutées à l'aide des résultats expérimentaux.

1 - Approximation lorentzienne

Afin de dépouiller les résultats il a toujours été admis que la variation de l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion avait la forme lorentzienne (IV.57).

Les résultats, obtenus en diffusion de neutrons, montrent que cette hypothèse est correcte dans le domaine des concentrations comprises entre 10^{-3} et 6.10^{-2} g.cm^{-3}. En effet, dans ce domaine K_1 est bien un paramètre indépendant de la concentration comme le montre la figure 19 et les facteurs de qualité, analogues à celui de la figure 17, sont bons. Il n'en est pas de même pour les concentrations 0,08 et 0,10 g.cm^{-3}. Ceci s'explique par le fait que ces concentrations sont trop élevées pour que les solutions soient en régime semi-dilué. En effet, la distance moyenne d_m entre monomères est de 13 Å dans la solution à 0,08 g.cm^3 de polymère alors que la longueur de l'unité statistique est de 18 Å. L'inégalité (IV.42) n'est donc plus satisfaite ; la solution n'est plus en régime semi-dilué. A partir de cette concentration la solution passe donc dans le régime de haute densité ($d_m > 1$) où il est nécessaire de tenir compte des interactions à trois segments et plus. Il est donc normal que l'approximation lorentzienne ne soit plus applicable dans ce cas et les valeurs de ξ, figure 25, correspondant aux valeurs les plus élevées de c n'ont plus de sens.

A concentration nulle, en bon solvant, on s'attend à ce que l'exposant de q soit de l'ordre de 1.67 [52][53] . Cela se traduit par la faible concavité des courbes de la figure 21 pour $c < 2.10^{-3}$ g.cm^{-3} et dans ce domaine ($qR > 1$) l'intensité diffusée n'est pas rigoureusement une forme lorentzienne. Pour plus de précision il faudrait faire cette expérience dans le domaine $qR < 1$ où l'intensité s'écrit :

$$\frac{KoC}{I(q)} = \frac{1}{M}\left(1 + \frac{q^2L^2}{18}\right) + 2A_2c \qquad \text{(IV.65)}$$

soit

$$I(q) = \frac{3}{2}\,\frac{K_1 C}{q^2 + \frac{3}{R^2} + \frac{3}{2}\xi^{-2}_d} \qquad \text{(IV.66)}$$

Dans ces relations qui remplaçent les relations (IV.35) et (IV.36) l'exposant 2 de q est exact. Lorsque la concentration augmente l'exposant 1.67 tend vers 2 d'une manière encore inconnue. Ceci permet de comprendre que la valeur de $A_2 = 3.1\ 10^{-4}$ cm^{3}g^{-2}, obtenue en prenant pour R la valeur de 2200 Å et pour $C\,\xi^2_d(q)$ celle correspondant au plateau de la figure 25, ne soit pas trop en désaccord avec celles données dans la littérature [43] mesurées en diffusion de la lumière en appliquant la relation (IV.65). Les valeurs de ξ_d, obtenues en solution diluées, que nous utilisons sont donc légèrement surestimées. La correction, très difficile à faire, doit alors diminuer le désaccord entre les valeurs de u/N^2v obtenues par les mesures de pression osmotique et celle déduite ici des mesures de diffusion.

Dans le régime intermédiaire la variation linéaire de $I^{-1}(q)$ en fonction de q^2 n'est obtenue que pour les valeurs du vecteur de diffusion supérieures à une valeur q^*. Les valeurs de q^* sont d'autant plus élevées, figure 21, que la concentration augmente. Il est possible que ce phénomène provienne du fait que l'augmentation de la concentration s'accompagne d'un dégonflement du polymère tel que la condition (A) ne soit plus satisfaite. Cette remarque est, d'une part, en accord avec les résultats de BENOIT et PICOT qui ont observé une diminution du facteur de gonflement α lorsque la concentration augmente et, d'autre part, avec les prévisions d'EDWARDS qui suppose que dans le régime semi-dilué $\alpha = 1$.

2 - Le régime semi-dilué

Il s'agit maintenant de vérifier que le régime mis en évidence, par diffusion de neutrons, pour des concentrations comprises entre 10^{-2} et 6.10^{-2} g.cm^{-3} est bien conforme aux prévisions théoriques concernant le régime semi-dilué.

Notons, pour mémoire, la forme lorentzienne de l'intensité diffusée. Aux incertitudes de l'expérience près, cette intensité est indépendante de la masse moléculaire du polymère. Cela peut être constaté figure 26 où les résultats bruts de l'intensité diffusée par les solutions contenant respectivement 0,02 g.cm^{-3} de polymère de masse M_1 et M_2, sont tracés sur le même graphique. Ce résultat est confirmé par les valeurs, obtenues pour ces deux masses moléculaires, de K_1 donc de A (figure 19) et de $\xi\sqrt{c}$ (figure 25). Ces résultats permettent de penser que l'hypothèse selon laquelle la chaîne a une conformation gaussienne est valable dans ce régime. Mais rien ne permet d'affirmer que cette conformation est celle qu'elle aurait en solvant Θ. Seule la mesure de l'évolution du rayon de giration en fonction de la concentration permettrait de vérifier cette hypothèse. Une telle mesure ne peut d'ailleurs pas être effectuée avec les conditions expérimentales utilisées ici ; une méthode permettant d'obtenir ce résultat est décrite dans le dernier chapitre.

L'indépendance de la variation de $\xi\sqrt{c}$ en fonction de c apparaît clairement, figure 25, confirmant l'hypothèse d'un champ d'interaction moyen proportionnel à $\rho_o v$.

Quantitativement il est possible de vérifier que les valeurs expérimentales de ξ_{sd}, qui sont bien inférieures à R_o conformément à la relation (IV. 51), ont bien le bon ordre de

grandeur. Pour s'en assurer il suffit de comparer les valeurs de $\xi_{sd}\sqrt{c}$ obtenues en diffusion de neutrons à celles déduites des mesures de pression osmotique. Ces différentes valeurs sont portées sur la figure 27 qui montre que la valeur de $\xi_{sd}\sqrt{c}$ déduite des solutions faites avec le polystyrène de masse moléculaire M_5 est en excellent accord avec les mesures neutroniques tandis que celle obtenue avec la masse M_4 leur est inférieure. Si nous rappelons que les mesures de pression osmotique ne donne que des estimations de $\xi\sqrt{c}$ nous pouvons constater que ces dernières confirment très bien nos mesures.

Il est aussi possible de comparer ces valeurs aux valeurs calculées à l'aide de la relation théorique (IV. 34). En effet, des valeurs $\alpha = 2,2$ [47] et de $\xi_d\sqrt{c} = 21 . 10^{-8}$ $g^{1/2}.cm^{-1/2}$ déterminées expérimentalement, il est possible de calculer ξ_{sd} par l'intermédiaire de la relation (IV. 48) et de la figure 12, soit :

$$\xi_{sd}\sqrt{c} = \left(\frac{u}{N^2 v}\right)^{1/2} \xi_d\sqrt{c}$$

La valeur ainsi déterminée est

$$\xi_{sd}\sqrt{c}\Big|_{calculée} = 14 . 10^{-8}\ g^{1/2}.cm^{-1/2}$$

alors que la valeur expérimentale est de

$$\xi_{sd}\sqrt{c}\Big|_{exp.} = 6,5 . 10^{-8}\ g^{1/2}.cm^{-1/2}$$

donc deux fois plus faible que la valeur calculée.

Cette différence est assez importante, elle correspond à un facteur quatre entre la valeur de u/N^2v obtenue expérimentalement et celle obtenue par le calcul en utilisant la relation (IV. 34). Ce résultat pose de nouveau le problème du traitement théorique des effets d'interactions sur la conformation des polymères en solution diluée.

Il faut noter que la condition $\xi_{sd} > d$, donnée par EDWARDS comme nécessaire au bon déroulement de son calcul, mais qui n'intervient pas dans celui basé sur la R. P. A., n'est pas vérifiée au cours de ces expériences. En effet, toutes les valeurs de ξ_{sd} trouvées satisfont l'inégalité

$$6\,\xi_{sd} < d$$

Elles sont donc toujours très inférieures à d . Ce résultat peut d'ailleurs être confirmé par le calcul. En effet, ξ_{sd} peut s'écrire (V. 47)

$$\xi_{sd}^2 = \frac{m\,\rho^2}{12\mathcal{N}\,c\,v} = \frac{d^3\,l^2}{12\,N\,v} \qquad \text{(IV. 67)}$$

soit en utilisant le fait que dans le régime semi-dilué la relation $d < R_o$ doit être vérifiée et la relation (IV. 20)

$$d^{-2}\,\xi_{sd}^{2} = \frac{d\,l^2}{12\,N\,v} < \frac{R_o\,l^2}{12\,N\,v} = \frac{l^3}{12\sqrt{6}\,N^{1/2}\,v} = \frac{1}{4\pi\sqrt{6}\,(\alpha^5 - \alpha^3)} < 1$$

Donc, en bon solvant, la valeur de ξ_{sd} est toujours inférieure à celle de d en régime semi-dilué. Ce dernier résultat est donc bien en accord avec les résultats expérimentaux obtenus.

3 - Régime intermédiaire

L'utilisation de l'approximation lorentzienne est satisfaisante et la détermination de sa largeur à mi-hauteur ξ^{-1} en fonction de la concentration conduit au résultat suivant : la longueur de corrélation des fluctuations de concentration est une fonction décroissante de la concentration, d'abord comme $c^{-1/2}$ en régime dilué puis plus rapidement en zone intermédiaire et encore comme $c^{-1/2}$ en régime semi-dilué. C'est essentiellement ce dernier comportement qui confirme les prévisions d'EDWARDS. Ces résultats montrent qu'il n'est pas possible d'appliquer le même traitement de part et d'autre de c^* . Il faut considérer que pour $c << c^*$ les chaînes sont éloignées et se repoussent fortement tandis que pour $c > c^*$ les chaînes sont interpénétrées et que les seules interactions qui interviennent sont les répulsions entre unités statistiques. Ceci nous conduit au problème du traitement théorique des solutions aux concentrations voisines de c^* qui reste entier. Il faut noter que dans cette zone intermédiaire la transition n'est pas brutale. En effet, elle n'apparaît pas sur les grandeurs physiques mesurées directement comme l'intensité diffusée (qui reste lorentzienne au voisinage de c^*) ou la variation de la pression osmotique, mais sur la valeur des paramètres déduits de ces mesures, tels ξ et le deuxième coefficient du viriel apparent [51] qui présentent des changements de pente très nets.

4 - Symboles du Chapitre V

a	Longueur quadratique moyenne du maillon de la chaîne idéale.
A, A_L, A_N, A'	Constantes de normalisation de l'intensité.
A_2, A'_2, A_3	Deuxième et troisième coefficients du viriel.
$\bar{A}$	Amplitude de diffusion par monomère.
b	Longueur de persistance.
B, B'	Troisième coefficient du viriel.
$\bar{B}$	Amplitude de diffusion par molécule de solvant.
c	Concentration en $g.cm^{-3}$
c^*	Concentration à partir de laquelle les chaînes se recouvrent.
$d = (\frac{M}{\mathcal{N} c})^{1/3}$	Distance moyenne entre centres de masse de chaînes voisines.

i, j	Indices d'unités statistiques.
k	Constante de Boltzmann.
K, K_o, K_1	Constantes proportionnelles au facteur de contraste.
l , l_θ	Longueur quadratique moyenne de l'unité statistique.
L	Distance quadratique moyenne des extrémités de la chaîne.
$\mathcal{L}$	Longueur du polymère déployé.
m	Masse moléculaire d'une unité statistique.
M	Masse moléculaire d'un polymère.
n	Rapport des volumes d'un monomère et d'une molécule de solvant.
N	Nombre d'unités statistiques d'une chaîne réelle.
$\mathcal{N}$	Nombre d'Avogadro.
$\underline{q}$	Vecteur de diffusion.
$\underline{r}$	Distance entre deux unités statistiques.
R , R_o	Valeur quadratique moyenne du rayon de giration.
s, t	Indices de chaînes.
T	Température.
u	Volume exclu par chaîne.
v	Volume exclu par unité statistique.
X_1	Paramètre de Flory.
Z	Nombre de maillons dans une chaîne idéale.
α	Facteur de gonflement de Flory.
$\delta(\underline{r})$	Fonction de Dirac.
ϵ	Exposant de M tenant compte du gonflement.
θ	Angle de diffusion.
Θ	Température d'une solution pour laquelle le volume exclu s'annule.
λ, λ_o	Longueur d'onde et longueur d'onde moyenne.
ξ_d, ξ_i, ξ_{sd}	Longueurs de corrélation en régime dilué intermédiaire et semi-dilué.
π	Pression osmotique .
$\rho(\underline{r})$	Densité de segments en $\underline{r}$.
ρ_o	Densité moyenne de segments.
φ_d	Pente à l'origine de la courbe $\frac{\pi}{c} = f(c)$.
φ_{sd}	Pente dans la région semi-diluée de $\frac{\pi}{c} = f(c)$.

CHAPITRE VI

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La longueur de corrélation ξ des fluctuations de densité des monomères est une grandeur caractéristique essentielle des solutions de polymères flexibles. Au moyen de la diffusion de neutrons aux petits angles, nous avons montré que l'intensité diffusée par ces solutions est, dans une large gamme de concentrations, une forme lorentzienne dont la largeur est inversement proportionnelle à cette longueur ξ . Nos expériences ont permis d'obtenir des valeurs de ce paramètre ; comme celles obtenues pour les solutions les plus concentrées étaient jusqu'ici inconnues, nous avons vérifié leur ordre de grandeur en utilisant des résultats de mesures de pression osmotique et de diffusion de lumière. Les variations de ce paramètre en fonction de la masse moléculaire du polymère et surtout de la concentration, permettent de confronter nos résultats aux théories de Flory-Huggins et d'Edwards. Nos mesures montrent, figure 25, que lorsque la concentration augmente, ce paramètre ξ décroît d'abord comme $c^{-1/2}$ en régime dilué puis plus rapidement et encore en $c^{-1/2}$ dans le régime semi-dilué. Cette dernière variation de ξ en fonction de c en régime semi-dilué confirme une prévision originale et importante de la théorie d'Edwards. Cette dernière prévoit aussi, dans ce régime, l'indépendance de $\xi \sqrt{c}$ en fonction de la masse moléculaire, indépendance qui ressort clairement de nos résultats.

La comparaison de ces deux théories montre que leur différence essentielle provient des fluctuations de corrélation de densité de monomères dont seul EDWARDS tient compte. Ces fluctuations de corrélation, dont l'importance apparaît ici, sont à l'origine de phénomènes fondamentaux en physique de la matière condensée. En effet, DEBYE et HÜCKEL [54] en ont montré la forte influence sur l'énergie d'interaction des ions dans un électrolyte, CHANDRASECHAR [55] a fait de même pour calculer la distance moyenne entre molécules d'un gaz monoatomique et LANDAU [56] a souligné l'importance des fluctuations de corrélation du paramètre d'ordre dans le calcul de l'énergie libre dans la théorie des changements de phase.

Au cours de ce travail nous avons montré, par la mise en évidence du régime semi-dilué d'Edwards, que la diffusion de neutrons aux petits angles permet d'élargir le domaine des mesures obtenu par les techniques de diffusion de lumière et de rayons X. Nous pensons qu'il est nécessaire de développer l'utilisation de cette technique qui, associée à un marquage isotopique des molécules, doit permettre l'étude des polymères en solution dans un domaine de concentration atteignant le solide pur. Voyons pourquoi et comment.

Les évaluations du facteur de contraste, faites dans le Chapitre III, montrent que l'intensité diffusée par une chaîne deutériée peut être beaucoup plus élevée que celle diffusée par son homologue non deutérié. La deutériation associée à la diffusion de neutrons est une technique de marquage dont l'avantage essentiel est de conserver les propriétés chimiques du polymère. L'utiliser rend possible la séparation du signal intrachaîne du signal global diffusé. Cette possibilité est d'une grande importance comme le montrent les exemples suivants d'expériences précises à réaliser ou en cours de réalisation.

En solution le problème de savoir si la chaîne tend à prendre la conformation gaussienne idéale lorsque la concentration augmente est soulevé par de nombreux travaux [26, 47, 51 , 57 , 58] ainsi que par cette étude du régime semi-dilué. Il peut être résolu par l'étude de solutions très diluées de polystyrène deutérié dans du CS_2. Ajouter à cette solution du polystyrène hydrogéné de même masse moléculaire va permettre, comme le montre des expériences préliminaires effectuées à Saclay [59] , de suivre l'évolution du rayon de giration d'une chaîne marquée en fonction de la concentration de la solution. Effectuées dans un même domaine de concentration, les mesures ainsi obtenues correspondront à un domaine de vecteurs de diffusion complémentaire de celui utilisé pour les observations analysées dans cette thèse.

Un autre problème, posé par H. BENOIT, consiste à déterminer la conformation d'un polymère formant une séquence d'un copolymère biséquencé en solution. En effet, les deux chaînes formant le copolymère sont soumises à des interactions contradictoires : une forte répulsion due à l'effet de volume tandis que la liaison chimique qui les relie les force à cohabiter. Ce problème peut être résolu en utilisant comme copolymère un polymère deutérié chimiquement relié à un polymère hydrogéné.

Dans un avenir plus éloigné, la connaissance approfondie de cette technique de marquage associée à la diffusion de neutrons, acquise lors de l'étude des polymères en solution, devrait permettre de répondre à bien des questions concernant les solutions biologiques.

Ces études peuvent être étendues à la détermination de la conformation d'une macromolécule dans le solide. Des expériences préliminaires [60] ont été réalisées à Saclay en collaboration avec le C.R.M. de Strasbourg. Elles montrent que le signal cohérent de la matrice hydrogénée est suffisamment faible pour n'être considérée que comme un bruit de fond. Les résultats obtenus avec du polystyrène confirment la possibilité de vérifier l'hypothèse de la gaussienne idéale [27] utilisée pour expliquer les propriétés mécaniques des solides amorphes. Tandis que les résultats obtenus avec le polyéthylène indiquent clairement que le signal intrachaîne et le signal total varient de façon très différente lors de la cristallisation de ce solide. La même méthode peut être utilisée pour étudier la conformation d'une chaîne dans le polymère à l'état liquide.

Nous n'avons pas encore évoqué les expériences de diffusion inélastique de neutrons qui, à notre avis,nécessitent une bonne connaissance des phénomènes statiques.Mais rappelons que cette technique permet de mesurer des temps caractéristiques compris entre 10^{-10} et

10^{-14} s, domaine de valeurs particulièrement intéressant pour l'étude de la dynamique des polymères en solution. Ces phénomènes dynamiques peuvent être classés suivant l'échelle de temps considérée. Lorsque ces temps sont supérieurs à 10^{-13} s, ce sont les modes de vibrations de torsions et du mouvement d'accordéon des atomes constituant le polymère qui prédominent. La diffusion inalastique, utilisée depuis longtemps [61] pour l'étude de ces modes, les fait apparaître comme des pics inélastiques gaussiens. Par contre, lorsque ces temps sont lents, disons de l'ordre de 10^{-6} s jusqu'à une limite inférieure à 10^{-9} s dont la valeur reste un problème à résoudre, ce sont les phénomènes de relaxation du squelette qui prédominent. La diffusion quasi-élastique de neutrons, qui permet d'étudier ces mouvements dans les conditions de l'inégalité $q R >> 1$, doit les traduire sous la forme d'un élargissement du pic central. Des théories récentes prévoient la variation de cet élargissement en fonction du vecteur de diffusion, variations différentes selon que l'on considère ou non les effets du solvant [62 , 63], de la viscosité interne [64] ou de la concentration [41]. Notons que pour cette dernière expérience les valeurs de ξ mesurées ici, sont indispensables. Nous avons effectué quelques expériences préliminaires qui montrent que la vérification de ces théories nécessite un montage expériental extrêmement soigné tant au point de vue de la résolution angulaire qu'au point de vue de la résolution en énergie.

Bien que des difficultés propres à la technique de diffusion élastique et inélastique de neutrons subsistent, nous voulons souligner que les résultats de ces expériences vont, dans un proche avenir, élargir les connaissances de la physique des polymères.

ANNEXE I

Calcul de la pression osmotique dans une solution semi-diluée
Méthode de S.F. EDWARDS

Ce calcul est effectué dans la référence [26]. Il est résumé ici afin de mettre en évidence deux hypothèses fondamentales : la première est la fluctuation du champ autour d'une valeur moyenne et la seconde est l'interaction ponctuelle entre les segments des polymères (clef du calcul de l'Annexe II).

Le calcul de la pression osmotique π d'une solution semi-diluée se déroule de la façon suivante :

comme
$$\pi = - \frac{\partial F}{\partial V} \qquad (A.1)$$

est la relation qui relie la pression osmotique à l'énergie libre F du système de volume V, EDWARDS calcule la fonction de partition Z définie par

$$Z = e^{- \frac{F}{kT}} \qquad (A.2)$$

Il fait l'étude d'une solution en régime semi-dilué contenant N_p chaînes de longueur déployée s et caractérise la chaîne i par un ensemble de vecteurs $\underline{R}_i(s')$ donnant les coordonnées du maillon s' caractérisé par sa distance $s' < s$ au maillon origine lorsque la chaîne est déployée. Si $\mathcal{P}(\underline{R}_1, \ldots, \underline{R}_i, \ldots, \underline{R}_{N_p})$ est la probabilité d'avoir une solution dont la chaîne 1 est caractérisée par $\underline{R}_1$, la chaîne N_p par $\underline{R}_{N_p}$, Z s'écrit :

$$Z = \int \mathcal{P}(\underline{R}_1, \ldots, \underline{R}_{N_p}) \, \underline{dR}_1, \ldots, \underline{dR}_p \qquad (A.3)$$

La partie importance de ce calcul est l'évaluation de cette probabilité $\mathcal{P}$ qui lui permettra de calculer π à l'aide des trois relations citées ci-dessus.

EDWARDS écrit $\mathcal{P}$ sous la forme du facteur de Boltzmann suivant :

$$\mathcal{P} = \exp \left\{ - \Delta S - kT \, \Delta U \right\} \qquad (A.4)$$

où ΔS est l'accroissement d'entropie dû uniquement à l'enchaînement :

$$\Delta S = - \frac{3}{2\,l} \sum_i \int_o^s \left(\frac{\partial \underline{R}_i}{\partial s'} \right)^2 ds' \qquad (A.5)$$

où l est la longueur du maillon élémentaire, cette écriture sous-entend que les chaînes sont suffisamment longues pour que l'on puisse passer d'une somme sur les maillons à l'intégrale sur s. Le deuxième terme $kT\,\Delta U$ comprend tous les effets du volume exclu, qu'il écrit :

$$v = \int_V v(\underline{r})\, \underline{dr} \qquad (A.6)$$

c'est-à-dire que ce terme comprend les effets de volume exclu intra-chaînes et inter-chaînes, ce qui se traduit par une double somme sur les indices i et j dans l'expression suivante :

$$kT\,\Delta U = - \frac{1}{2\,l^2} \sum_{i,j} \int_o^s \int_o^s v\,(\underline{R}_i(s') - \underline{R}_j(s''))\, ds'\, ds'' \qquad (A.7)$$

Afin de séparer la double somme sur les indices i et j il utilise une extension du théorème de Cramer qui montre l'égalité suivante :

$$\exp\left(\frac{1}{2} \sum_{i\,j}^{N} \xi_i\, A_{ij}\, \xi_j\right) = \frac{1}{(2\pi)^{N/2}} |A|^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_n \; e^{\sum_{i=1}^{n} \xi_i x_i} \; e^{-\frac{1}{2} \sum_{i\,j}^{n} x_i\, A^{-1}_{ij}\, x_j}$$

Z peut alors s'écrire sous la forme

$$Z \sim \int \underline{dR}_1 \cdots \underline{dR}_n \int dx_1 \int dx_2 \cdots \int dx_{N_p}\; e^{-\Delta S}\; e^{-kT\,\Delta U_1}\; e^{-kT\,\Delta U_2} \qquad (A.8)$$

avec

$$kT\,\Delta U_1 = - \left(\frac{i}{l}\right) \sum_j \int_o^s \Phi\,(x_1, \ldots, x_{N_p})\, \underline{R}_j(s')\, ds'$$

et

$$kT\,\Delta U_2 = - \frac{1}{2} \iint \underline{d\alpha}\; \underline{d\beta}\; \Phi(\underline{\alpha})\, v^{-1}(\underline{\alpha}, \underline{\beta})\, \Phi(\underline{\beta})$$

où $\Phi(\underline{r})$ a la dimension d'un champ. Ces différentes écritures de Z lui permettent d'utiliser un résultat de la théorie des champs. En effet, si on pose

$$g = \exp\left\{ - \Delta S - kT\,\Delta U_1 \right\} \qquad (A.9)$$

et

$$G = \int_{R_i(o)}^{R_i(s)} g \, \underline{dR}_i$$

G est solution de l'équation différentielle

$$[\frac{\partial}{\partial s'} + \frac{1}{6} \nabla^2 + \frac{i}{1} \Phi(r)] \, G(\underline{r}, \underline{r}', s, s') = \delta(\underline{r} - \underline{r}') \, \delta(s' - s) \qquad (A.10)$$

G est la fonction de Green associée à l'opérateur du premier membre de (A.10), elle n'a pas de sens physique ici.

Afin de résoudre cette équation EDWARDS suppose que ce champ $\Phi(\underline{r})$ a la forme suivante :

$$\Phi(\underline{r}) = \Phi_o + 2^{3/2} \sum_{\underline{m}} \Phi_{\underline{m}} \sin \frac{m_1 \pi x}{\lambda} \sin \frac{m_2 \pi y}{\lambda} \sin \frac{m_3 \pi z}{\lambda} \qquad (A.11)$$

où $V = \lambda^3$, c'est-à-dire qu'il considère un champ qui fluctue autour d'une valeur moyenne Φ_o.

Le problème de la détermination de Z est donc résolu par le calcul de (A.8) une fois que la fonction $\Phi(\underline{r})$ est admise. La suite du calcul effectué en faisant un développement de $\Phi(\underline{r})$ au premier ordre en $\Phi_{\underline{m}}$ conduit à l'équation d'état (V.43) écrite sous la forme

$$\pi V = kT \left[N_p + \frac{N_p^2 N^2}{2} (\frac{v}{V}) - \frac{N_p N}{24 \pi} (\frac{d}{\xi_{sd}})^3 \right] \qquad (A.12)$$

$N_p kT$ est la pression des N_p chaînes tandis que le deuxième terme est tout à fait analogue à celui donnant les effets d'interaction d'un gaz de NN_p unités statistiques sans enchaînement. Le troisième est un terme d'enchaînement. EDWARDS interprète ξ_{sd} qui a la dimension d'une longueur comme une longueur d'écran du type de celle de Debye-Hückel. C'est la distance au delà de laquelle les interactions interchaînes suppriment la corrélation des maillons appartenant à la même chaîne. Il considère que la validité de l'équation (A.12) est donnée par la validité du développement de $\Phi(\underline{r})$ qu'il traduit par l'inégalité

$$\xi_{sd} > d \qquad (A.13)$$

Physiquement, c'est une condition très sévère permettant de négliger les interactions à trois maillons.

Notons que l'expression de πV est interprétée par l'auteur en terme de chaîne pour le premier et le troisième terme, tandis que le deuxième terme correspond à une solution d'unités statistiques. La condition (A.13) ainsi que cette interprétation ne sont pas reprises lors du calcul utilisant la R.P.A. (Annexe II).

ANNEXE II

Calcul de l'intensité diffusée et de la pression osmotique pour une solution en régime semi-dilué

Méthode de G. JANNINK et P.G. DE GENNES [28 , 41]

L'intensité diffusée $I(q)$ est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation densité-densité de la solution

$$I(\underline{q}) = K \int \underline{dr}\ \underline{ds}\ e^{-i\underline{q}(\underline{r}-\underline{s})} < \rho(\underline{r})\ \rho(\underline{s}) > \qquad (A.1)$$

ou plus exactement de la fonction de corrélation de paire des fluctuations de densité $\delta\rho(\underline{r})$. En effet, si on pose

$$\rho(\underline{r}) = \rho_o + \delta\rho(\underline{r}) \qquad (A.2)$$

On obtient pour $q \neq 0$

$$I(q) = K \int \underline{dr}\ \underline{ds}\ e^{-i\underline{q}(\underline{r}-\underline{s})} < \delta\rho(\underline{r})\ \delta\rho(\underline{s}) > \qquad (A.3)$$

La fonction réponse de la solution peut être définie comme suit : si l'on applique en $\underline{s}$ une petite perturbation $U_e(\underline{s})$ celle-ci peut modifier la densité en $\underline{r}$ de la quantité

$$\delta\rho(\underline{r}) = -\int \underline{ds}\ \chi(\underline{r}-\underline{s})\ U_e(\underline{s}) \qquad (A.4)$$

ou en prenant la transformée de Fourier

$$\delta\rho(\underline{q}) = -U_e(\underline{q})\ \chi(\underline{q}) \qquad (A.5)$$

Cette fonction réponse traduit la manière dont le système répercute une perturbation. Le théorème d'Yvon

$$< \delta\rho(\underline{r})\ \delta\rho(\underline{s}) > = kT\ \chi(\underline{r}-\underline{s}) \qquad (A.6)$$

montre que l'intensité diffusée (A.3) est directement proportionnelle à la transformée de Fourier de cette fonction réponse :

$$I(\underline{q}) = K k_B T \chi(\underline{q}) \qquad (A.7)$$

Lorsque la solution est sans interaction (v = o) la fonction réponse est celle des chaînes isolées, donc

$$\chi_o(\underline{q}) = N_p N^2 (k_B T)^{-1} f(\underline{q}) \qquad (A.8)$$

Soit Z_o la fonction de partition du système sans interaction et Z cette fonction lorsque l'on considère l'énergie d'interaction $U_i(\underline{r})$ supposée faible

$$Z = Z_o e^{-\frac{U_i(\underline{r})}{kT}} \simeq Z_o \left(1 - \frac{U_i(\underline{r})}{kT}\right) \qquad (A.9)$$

Comme d'autre part l'augmentation $\delta\rho(\underline{r})$ de concentration en $\underline{r}$ réduit l'espace disponible aux autres monomères d'un facteur $(1 - v\,\delta\rho(\underline{r}))$ soit

$$Z = Z_o (1 - v\,\delta\,\rho(\underline{r})) \qquad (A.10)$$

La comparaison des relations (A.9) et (A.10) permet d'écrire :

$$U_i(\underline{r}) = v k_B T \delta\rho(\underline{r}) \qquad (A.11)$$

L'approximation des phases aléatoires revient à écrire que la fluctuation de densité en présence d'interaction sous la forme :

$$\delta\rho(\underline{r}) = -\int [U_e(\underline{s}) + U_i(\underline{s})]\,\chi_o(\underline{r} - \underline{s})\,\underline{ds} \qquad (A.12)$$

et comme par définition

$$\delta\rho(\underline{r}) = -\int U_e(\underline{s})\,\chi(\underline{r} - \underline{s})\,\underline{ds} \qquad (A.13)$$

Les transformées de Fourier des expressions (A.11), (A.12) et (A.13)

$$U_i(\underline{q}) = v k_B T \delta\rho(\underline{q}) \qquad (A.14)$$

$$\delta\rho(\underline{q}) = -[U_i(\underline{q}) + U_e(\underline{q})]\,\chi_o(\underline{q}) \qquad (A.15)$$

$$\delta\rho(\underline{q}) = -U_e(\underline{q})\,\chi(\underline{q}) \qquad (A.16)$$

permettent donc d'écrire :

$$\chi(\underline{q}) = \frac{\chi_o(\underline{q})}{1 + v\, k_B T\, \chi_o(\underline{q})} \qquad (A.17)$$

- Calcul de l'équation d'état

L'équation d'état peut être retrouvée en calculant π à partir de l'accroissement d'énergie libre ΔF due à l'énergie interne E

$$E = \frac{1}{2}\, v\, kT \int_V \rho^2(\underline{r})\, \underline{dr} \qquad (A.18)$$

suivant la relation

$$\pi = -\frac{\partial \Delta F}{\partial V} \qquad (A.19)$$

Cette énergie libre ΔF est calculée à l'aide du théorème de Pauli qui montre que si une partie E de l'énergie d'un système dépend linéairement d'un paramètre α la relation suivante

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial \alpha} = \int d\alpha\, \frac{< E(\alpha) >}{\alpha}$$

est toujours vérifiée.

Donc ici

$$\Delta F = \int_o^v dv'\, \frac{< E(v') >}{v'} \qquad (A.20)$$

La valeur moyenne de E peut s'écrire en utilisant (A.2) et (A.18) :

$$< E(v) > = \frac{1}{2}\, \frac{v}{V}\, \rho_o^2\, kT + \frac{1}{2}\, v\, kT \int_V < \delta\rho(\underline{o})\, \delta\rho(\underline{r}) > \underline{dr} \qquad (A.21)$$

Le terme qui rend compte des fluctuations de densité peut être alors calculé en utilisant les relations (A.6) et (A.17), soit

$$kT \int < \delta\rho(\underline{o})\, \delta\rho(\underline{r})\, \underline{dr} > = \lim_{R \to o} \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3}\, \chi(\underline{q})\, e^{-i\underline{q}\,\underline{R}}$$

Le calcul de ΔF à l'aide de (A.20) et π suivants (A.19) conduit à l'équation d'état

$$\frac{\pi}{c} = \mathscr{P} kT \left[\frac{1}{M} + A'_2\, c - \frac{1}{24\pi}\, \xi_{sd}^{-3}\, c^{-1} \right]$$

Le terme $\xi_{sd}^{-3} c^{-1}$ provient de la fonction $\chi(q)$, il apparaît donc nettement que ce terme en $\sqrt{c}$ provient des corrélations de fluctuation de densité.

Notons que le raisonnement utilisé ici porte sur une solution dont les objets principaux sont les monomères et que la condition d'Edwards $\xi_{sd} > d$ est remplacée par

$$\rho_o v \ll 1 \qquad (A.22)$$

elle permet aussi de négliger les interactions à plusieurs maillons mais elle est beaucoup moins restrictive.

REFERENCES

[1] V.F. TURCHIN
"Slow Neutrons"
Israël Prog. Sc. Trans. Ltd, (1965).

[2] I.I. GUREVITCH, L.V. TARASOV
"Low Energy Neutron Physics"
North. Holland Publishing Company (1968).

[3] A. GUINIER
"Théorie et Technique de la Radiocristallographie"
Dunod (1964).

[4] J.P. COTTON, B. FARNOUX, G. JANNINK
J. de Physique, 32, C 5 A, 283 (1971).

[5] P.A. EGELSTAFF
"An Introduction to the Liquid State"
Academic Press (1963).

[6] Tables du M.I.T., Février-Avril (1971).

[7] G.E. BACON
"Neutron Diffraction"
Oxford Ed. (1962).

[8] J.P. COTTON, B. FARNOUX, G. JANNINK
J. Chem. Phys., 57, 290 (1972).

[9] R.G. KIRSTE, W. WUNDERLICH
Zeit. Phys. Chem. Neue Folge, 58, 133 (1968).

[10] P. MERIEL
Communication privée.

[11] B. FARNOUX
Communication privée.

[12] H. MAIER-LEIBNITZ, T. SPRINGER
Reactor Sci. Technol. (J. Nucl. Energy AIB) 17, 217 (1963).

[13] B. FARNOUX, B. HENNION, J. FAGOT
"Neutron Inelastic Scattering"
Vol. II, I.A.E.A., Vienne (1968).

[14] P. AGERON, P.A. BLUM
B.I.S.T. (C.E.A.), 166, 35 (1972).

[15] J. FAGOT
Thèse d'Université, Orsay (1969).

[16] Cold Moderator, "Inelastic Scattering of Neutron in Solid and Liquid",
I.A.E.A., Vienne, 395 (1960).

[17] B. JACROT
"Pile Neutron Research in Physics"
I.A.E.A., Vienne (1962).

[18] P. AGERON, J.M. ASTRUC, H. GEIPEL, J. VERDIER
B.I.S.T. (C.E.A., 166, 17 (1972).

[19] B. JACROT, A. LACAZE, WEIL
C.R. 10ème Congr. Intern. Froid, Commission 1 (1959).

[20] D. CRIBIER, B. JACROT, A. LACAZE, P. ROUBEAU
"Inelastic Scattering of Neutron in Solids and Liquids"
I.A.E.A., Vienne (1960).

[21] G. DER NIGOHOSSIAN
Note C.E.A. n° 1 571.

[22] D. CRIBIER, B. JACROT, L. MADHAV RAO, B. FARNOUX
"Progress in Low Temperature Physics", V, 161 (1967).

[23] J.P. COTTON, B. FARNOUX, G. JANNINK, J. LE MEUR, J. TERRISSE
Résultats non publiés.

[24] Cet échantillon provient de l'Ecole d'Application des Hauts Polymères de Strasbourg.

[25] J. LEMEUR et J. TERRISSE - Communication privée.

[26] S.F. EDWARDS
Proc. Phys. Soc., 88, 265 (1966).

[27] P.J. FLORY
"Principles of Polymer Chemistry"
Cornell University Press Ithaca, New York (1969).

[28] P.G. de GENNES
Cours Orsay (1967).

[29] H.A. STUART
"Die Physik der Hochpolymeren"
Zweiter Band Springer, Verlag, Berlin-Göttingen, Heidelberg (1953).

[30] P.J. FLORY
"Statistical Mechaniche of Chain Molecules"
Interscience Publishers (1969).

[31] T.M. BIRSHTEIN, O.B. PTITSYN
"Conformations of Macromolecules"
Interscience, New York (1966).

[32] P. DEBYE
Technical Report CR 637, Office of Rubber Reserve (1945).

[33] W. KUHN
Kolloid Z., 76, 258 (1936) ; 87, 3 (1939).

[34] B.H. ZIMM, R.S. STEIN, P. DOTY
Polymer Bulletin, 1, 415, 90 (1945).

[35] G. POROD
J. Poly. Sc., 10, 157 (1953).

[36] G. JANNINK, G.C. SUMMERFIELD
Fifth Symposium on Neutron Inelastic Scattering, I.A.E.A., Grenoble (1972).

[37] G. JANNINK, G.C. SUMMERFIELD
A paraître.

[38] B.H. ZIMM
J. Chem. Phys., 16, 1093 (1948).

[39] P.J. FLORY, A.M. BUECHE
J. Polymer. Sc., 27, 219 (1958).

[40] H. BENOIT, M. GOLDSTEIN
J. Chem. Phys., 21, 947 (1953).

[41] G. JANNINK, P.G. de GENNES
J. Chem. Phys., 48, 5, 2260 (1968).

[42] D. PINES, P. NOZIERES
"The Theory of Quantum Liquids"
W.A. Benjamin Inc., New York (1966).

[43] J. BRANDRUP, E.H. IMMERGUT
"Polymer Handbook"
Inters. Pub., New York - London - Sidney (1967).

[44] C. STRAZIELLE
Communication privée.

[45] H. BENOIT
J. Polymer. Sc., 11, 507 (1953).

[46] H. BENOIT
C.R.A.S., 240, 533 (1955).

[47] H. BENOIT, C. PICOT
Pure Appl. Chem., 12, 545 (1966).

[48] M. TOURNARIE
J. de Physique, 30, 737 (1969).

[49] J.P. COTTON, B. FARNOUX, G. JANNINK, C. STRAZIELLE
I.U.P.A.C., International Symposium on Macromolecules - Helsinki (1972)
J. of Polymer Science, 42, 981 (1973)

[50] J.P. COTTON, B. FARNOUX, G. JANNINK, R. OBER
Physics A, 6, 951 (1973).

[51] N. KUWAHARA, T. OKAZAWA, M. KANEKO
J. Chem. Phys., 47, 3357 (1967).

[52] C. LOUCHEUX, G. WEILL, H. BENOIT
J. Chim. Phys., 55, 540 (1958).

[53] P.G. de GENNES - Phys. Letters, 38A, 39 (1972).

[54] P. DEBYE, E. HÜCKEL
Physik. Z., 24, 185 (1923).

[55] S. CHANDRASEKHAR
Rev. Modern Phys., 15, 1 (1943).

[56] L. LANDAU, E. LIFCHITZ
"Physique Statistique"
Editions MIR, Moscou (1967).

[57] J. LEONARD, H. DAOUST
J. Phys. Chem., 69, 1174 (1965).

[58] G.V. SCHULTZ, H. BAUMANN, R. DARSKUS
J. Phys. Chem., 70, 3647 (1966).

[59] J.P. COTTON, B. FARNOUX, G. JANNINK, J. MONS, C. PICOT
C.R. Acad. Sciences, 275, C, 175 (1972).

[60] J.P. COTTON, B. FARNOUX, G. JANNINK, C. PICOT, G.C. SUMMERFIELD
J. of Polymer Sc., 42, 807 (1973)

[61] H. BOUTIN, S. YIP
"Molecular Spectroscopy with Neutrons"
The M.I.T. Press (1968).

[62] P.G. de GENNES
Physics, 3, 37 (1967).

[63] E. DUBOIS-VIOLETTE, P.G. de GENNES
Physics, 3, 181 (1967).

[64] R. BIDAUX, J.P. COTTON, B. FARNOUX, G. JANNINK
J. Chem. Phys., 54, 3717 (1971).

Manuscrit reçu le 24 mai 1974

LEGENDES DES FIGURES

Figure 1 - Schéma d'implantation des deux guides sur le canal H_5 du réacteur EL.3 . Trois spectromètres à neutrons sont implantés dans les laboratoires 1 et 2. Celui utilisé lors des expériences décrites ici est situé à l'extrémité du guide du laboratoire 1.

Figure 2 - Spectres de l'intensité à l'extrémité du guide en fonction de la longueur d'onde.

- o avec la source froide
- ● sans la sourde froide

Figure 3 - Gain fourni par la source froide en fonction de la longueur d'onde.

Figure 4 - Schéma d'implantation du montage expérimental. N.GT est l'extrémité du guide, Sh la protection biologique en plomb, SLM le système de fentes anti-divergentes incidentes qui forment un angle γ avec l'axe du guide, la variation de cet angle permettant d'obtenir une sélection grossière dans le spectre des longueurs d'ondes. S est la position de l'échantillon. SLA est le système de fentes anti-divergentes situé sur les bras du spectromètre qui permet d'obtenir une divergence fine sur le compteur c à un angle de diffusion θ .

Figure 5 - Photographie du montage expérimental. De gauche à droite il est possible de distinguer les derniers éléments du guide suivis du système de fentes anti-divergentes incidentes entre deux murs de plomb. La position de l'échantillon, à 90 cm du sol est donnée par un cylindre vertical sur l'axe du spectromètre. Le porte fente situé devant le compteur masqué par sa protection cylindrique laisse apparaître les fentes anti-divergentes ; le tout étant disposé sur le bras du spectromètre (d'une longueur de 2 m) qui tourne dans le plan horizontal. Il est possible de voir en bas à droite sur le socle du spectromètre le comparateur permettant de mesurer l'angle γ .

Figure 6 - Photographie d'une des fentes anti-divergentes utilisées lors des expériences décrites dans le Chapitre IV. Ces fentes réparties sur une longueur de 90 cm permettent d'obtenir une divergence horizontale de 7,5 minutes d'arc et une divergence verticale de 13 minutes d'arc.

Figure 7 - Analyse de l'intensité à la sortie des fentes incidentes en fonction de la longueur d'onde pour différentes valeurs de l'angle γ ; soient en minutes d'arc 0 dans le cas A ; 5,8 dans le cas B ; 11,6 dans le cas C ; 17,4 dans le cas D et 23,2 dans le cas F . L'effet de coupure de ces fentes apparaît nettement sur ces spectres.

Figure 8 - Spectre de l'intensité en unité arbitraire en fonction de la longueur d'onde. Il est obtenu avec des fentes anti-divergentes linéaires de 1 mm de large et de 40 mm de haut. Ce spectre est obtenu en l'absence de la source froide, l'angle γ choisi permet d'obtenir un maximum pour une longueur d'onde de 7,8 Å.

Figure 9 - Intensité diffusée en fonction de l'angle θ par un film de copolymère séquencé. Le spectre des longueurs d'ondes incidentes est celui de la figure 8. Les pics qui apparaissent de part et d'autre du faisceau incident correspondent à une distance de Bragg entre plans de 2 350 Å.

Figure 10 - Représentation plane du régime dilué et du régime semi-dilué en admettant pour ce dernier qu'il y a interpénétration des polymères.

Figure 11 - Variation de $Q'(q^2 R^2 ; X_1)$ en fonction de $q^2 R^2$ pour les valeurs 1, 2, 3 et 5 de X_1 provenant de la relation de Bueche et Flory. L'approximation de gaussienne large conduit à une forte divergence pour $q^2 R^2 > 3$.

Figure 12 - Variation de $\frac{u}{N^2 v}$ en fonction de $\alpha^5 - \alpha^3$ d'après la relation (IV. 34). Comme $\alpha^5 - \alpha^3$ est directement proportionnel au volume exclu, cette courbe donne aussi la variation de $\frac{u}{N^2 v}$ en fonction de v . Cette variation est donc très rapide au voisinage du point Ⓗ .

Figure 13 - Prévisions théoriques de la variation de $\xi \sqrt{c}$ en fonction de la concentration c . En tireté les prévisions de Flory-Huggins qui diffèrent fortement de celles d'Edwards en trait plein pour $c > c^*$.

Figure 14 - Spectre de l'intensité obtenue avec la source froide en utilisant les fentes anti-divergentes de la figure 6. Ses caractéristiques sont $\lambda_o = 5,7$ Å et $\sigma_o = 1,9$ Å.

Figure 15 - Intensité diffusée en fonction de l'angle θ par les solutions de polystyrène de masse moléculaire M_1 . Les valeurs de la concentration en $g.cm^{-3}$ sont écrites à l'extrémité de ces courbes. Les courbes continues correspondent aux valeurs calculées. La courbe tiretée correspond à la diffusion obtenue avec le solvant pur. Ces points expérimentaux sont visibles figure 16. La taille des points expérimentaux comprend les barres d'erreur. Pour les concentrations les plus élevées les valeurs des intensités sont très voisines et ces courbes ont été arbitrairement translatées vers le haut afin que cette figure reste claire. L'accord entre les valeurs expérimentales et les courbes calculées est bon sauf pour les concentrations 0,10 et 0,08 $g.cm^{-3}$.

Figure 16 - Courbes analogues à celles de la figure 15 obtenues avec le polystyrène de masse moléculaire M_2 . Les triangles représentent l'intensité diffusée par le solvant pur et la courbe calculée qui ajuste ces points expérimentaux est en tireté.

Figure 17 - Courbe des écarts entre les valeurs expérimentales (o) et la valeur calculée (– – –) qui donne un exemple de bon ajustement. La figure 18 donne un exemple de mauvais ajustement.

Figure 18 - Courbe des écarts entre les valeurs expérimentales (o) et la valeur calculée (– – –). Ces écarts nettement corrélés correspondent à un mauvais ajustement.

Figure 19 - Valeurs du paramètre A de la relation (IV. 59) en fonction de la concentration. La valeur constante de ce paramètre permet de vérifier que l'intensité diffusée à $q = 0$ est bien proportionnelle à la concentration.

Figure 20 - Tableau des valeurs de ξ obtenues par diffusion de neutrons et déduites des résultats de diffusion de lumière de BENOIT et PICOT [47].

Figure 21 - Valeurs de I^{-1} en fonction de q^2 obtenues par BENOIT et PICOT. Les traits continus sont les courbes calculées à l'aide de la relation (V. 60). L'ajustement n'a pas été effectué pour la solution de concentration $8,73.10^{-3}$ $g.cm^{-3}$ du fait de la courbure trop prononcée. L'augmentation de cette courbure, lorsque la concentration augmente, peut correspondre à une diminution du rayon de giration des chaînes.

Figure 22 - Valeurs du paramètre A_L de la relation (IV. 60) en fonction de la concentration. Ces valeurs sont déduites des résultats expérimentaux de BENOIT et PICOT [47] .

Figure 23 - Courbe de mesure de pression osmotique pour le polystyrène $M_4 = 310\,000$ et $c^* = 1,1.10^{-2}$ g.cm^{-3}. Le trait continu est la courbe calculée avec l'expression d'Edwards pour le régime semi-dilué tandis que la courbe tiretée est celle calculée à l'aide de l'expression (IV. 25).

Figure 24 - Résultats des mesures de pression osmotique obtenus avec le polystyrène de masse moléculaire $M_5 = 550\,000$ ($c_5^* = 1,3.10^{-2}$ g.cm^{-3}). Les courbes tracées ont la même signification que celles de la figure 23. La tendance à une variation linéaire de $\frac{\pi}{c}$ en fonction de c pour $c > c^*$ observée sur les figures 23 et 24 est en accord avec la théorie d'Edwards et non avec celle de Flory-Huggins.

Figure 25 - Variation de $\xi \sqrt{c}$ en fonction de c y figurent les résultats déduits des mesures de BENOIT et PICOT [47] (o) et ceux déduits des mesures de diffusion de neutrons (■) pour la masse moléculaire $M_1 = 6,5.10^5$ et (▲) pour la masse moléculaire $M_2 = 2,09.10^6$. Les valeurs de c^* pour ces différentes masses moléculaires sont représentées par leur symbole reliées d'un trait vertical à l'axe des abscisses. Il est intéressant de comparer cette figure avec celle des prévisions théoriques figure 13.

Figure 26 - Intensité diffusée par les solutions de polystyrène de masse moléculaire M_1 (o) et M_2 (▲) pour une même concentration de 0,02 g.cm^{-3}. Ces courbes confirment aux erreurs d'expériences près, que dans le régime semi-dilué l'intensité diffusée est indépendante de la masse moléculaire.

Figure 27 - Cette courbe représente les valeurs de $\xi \sqrt{c}$ en fonction de c en régime semi-dilué. Les cercles et les carrés correspondent aux valeurs obtenues en diffusion de neutrons tandis que chacun des traits horizontaux correspondant à la valeur déduite des mesures de pression osmotique pour les masses moléculaires $M_4 = 310\,000$ et $M_5 = 550\,000$.

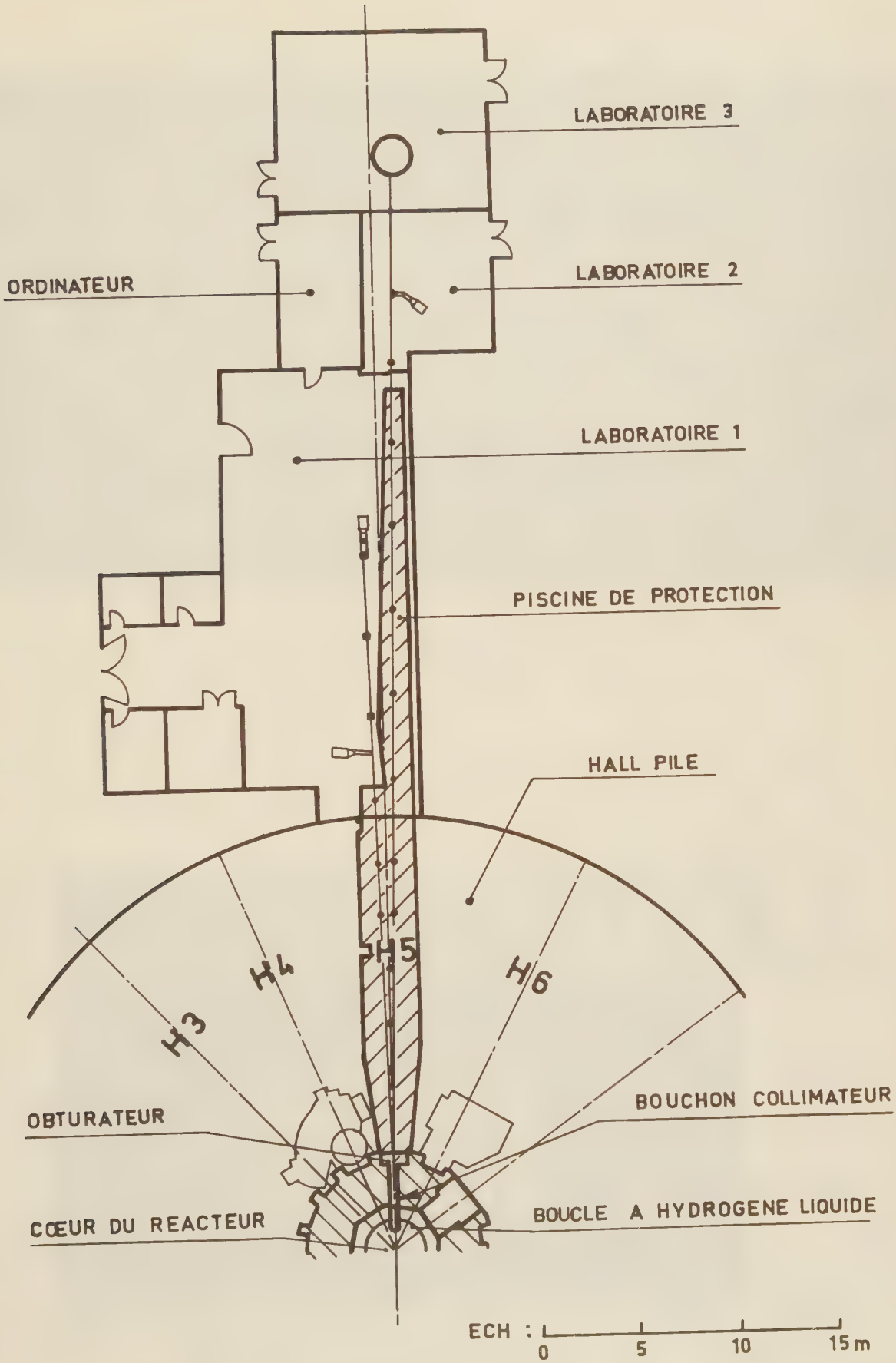
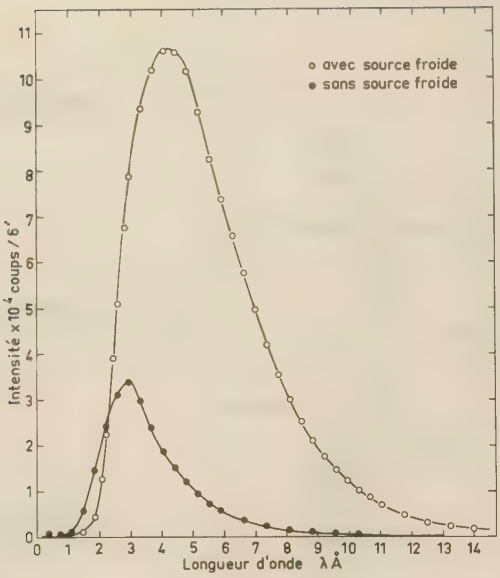
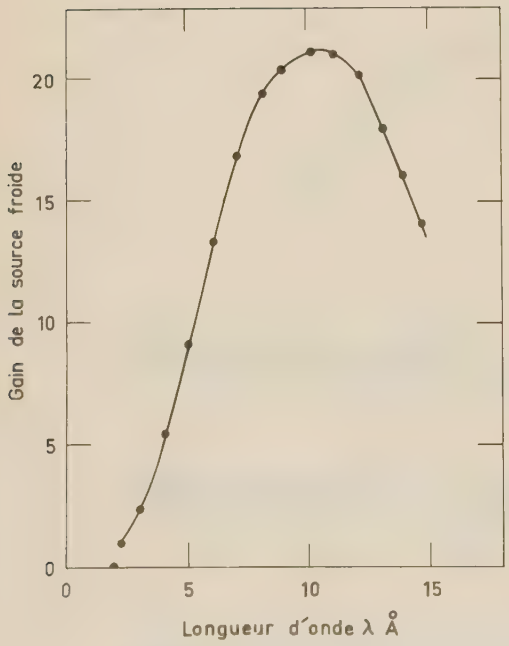

LABORATOIRE 3
ORDINATEUR
LABORATOIRE 2
LABORATOIRE 1
PISCINE DE PROTECTION
HALL PILE
H3
H4
H5
H6
OBTURATEUR
BOUCHON COLLIMATEUR
CŒUR DU REACTEUR
BOUCLE A HYDROGENE LIQUIDE
ECH :
0
5
10
15 m

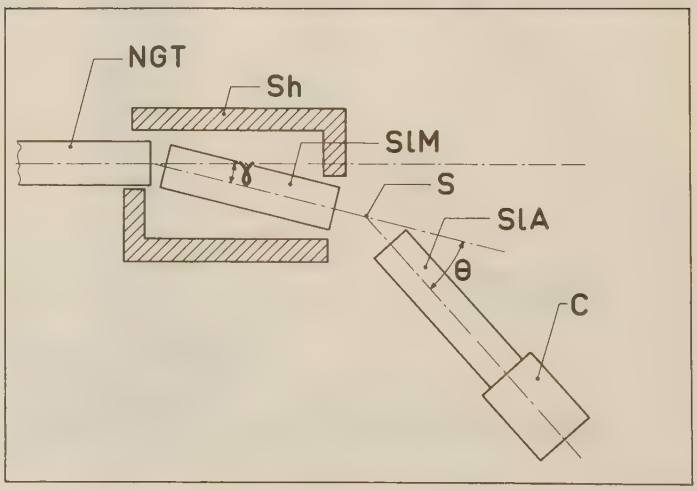
Fig.1



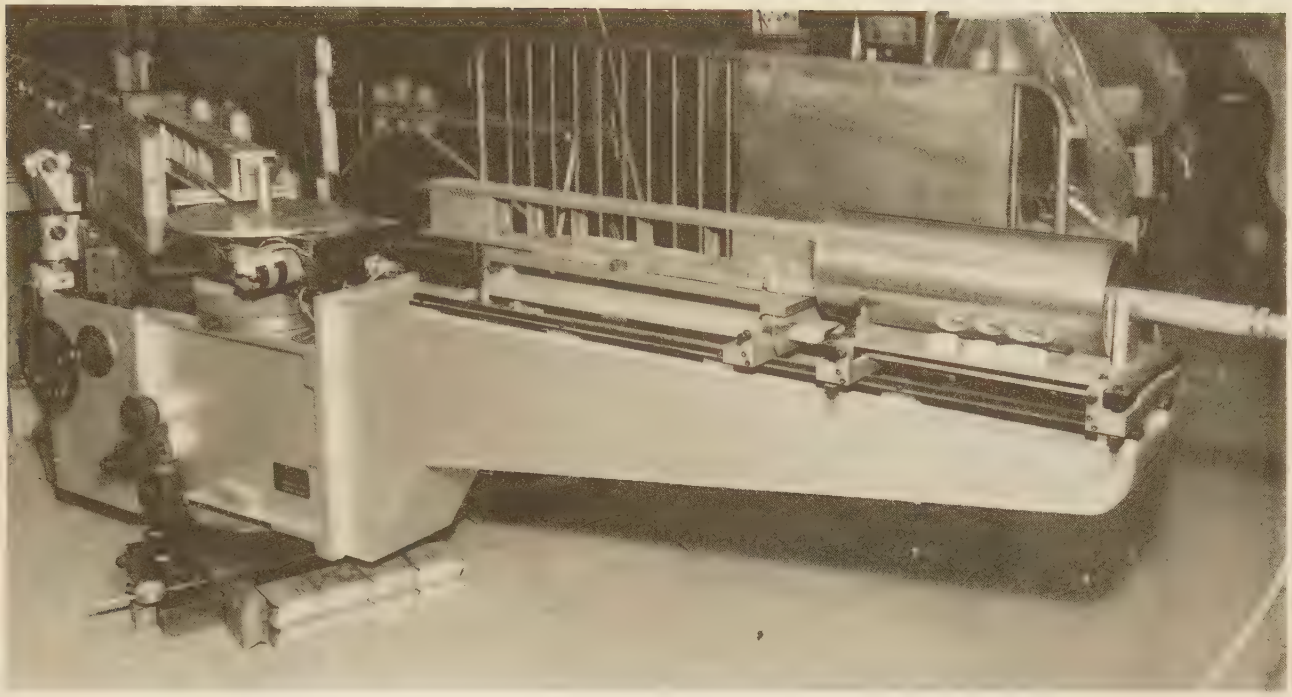
- Fig. 2 -



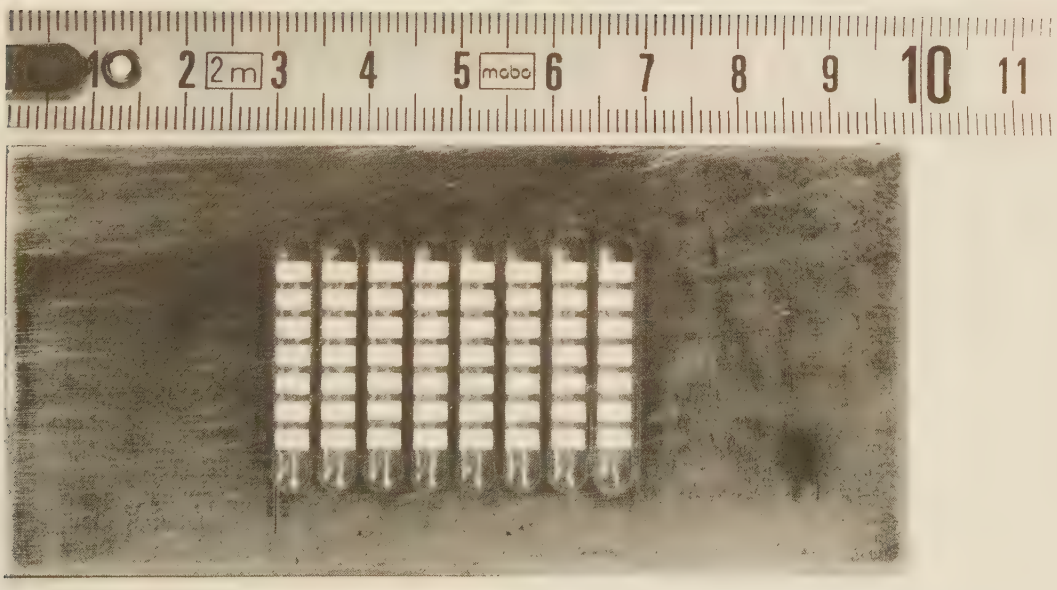
- Fig. 3 -



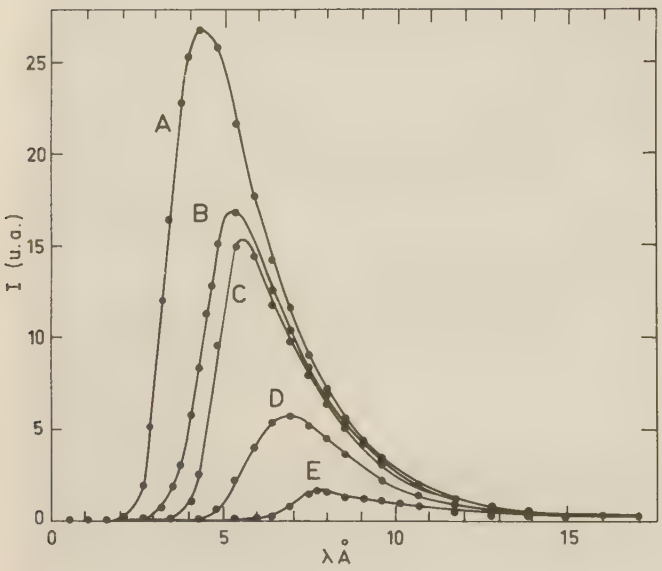
- Fig. 4 -



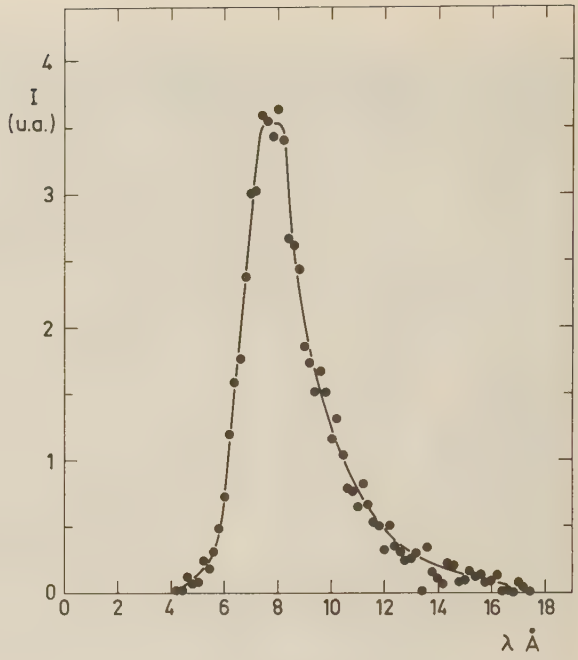
- Fig. 5 -



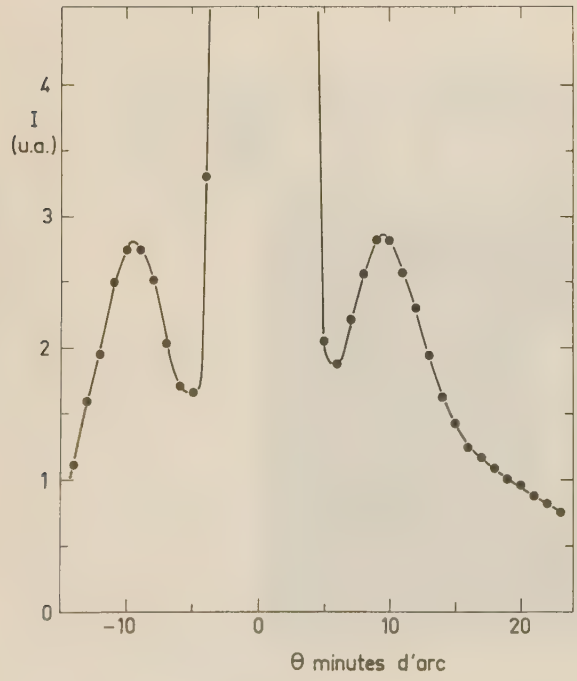
- Fig. 6 -



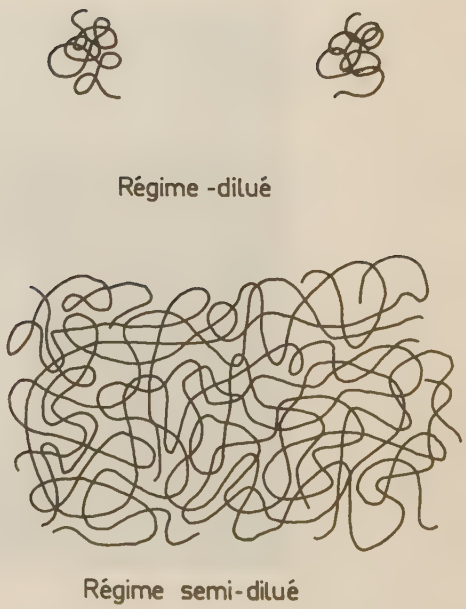
- Fig. 7 -



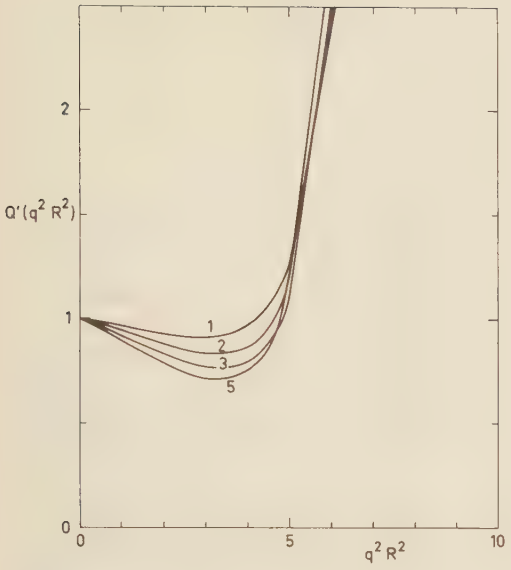
- Fig. 8 -



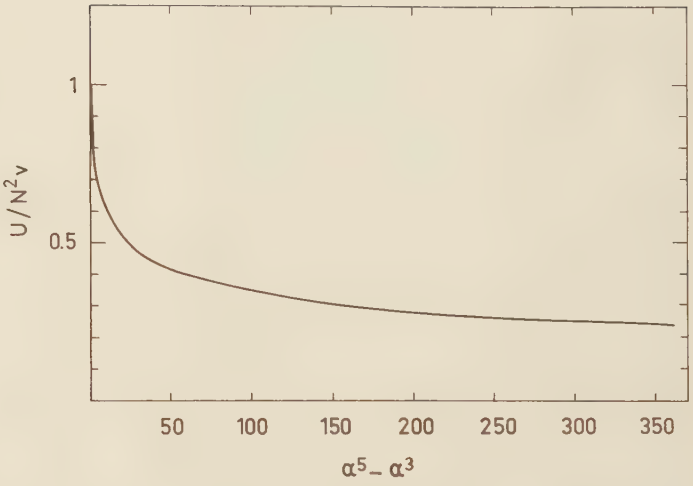
- Fig. 9 -



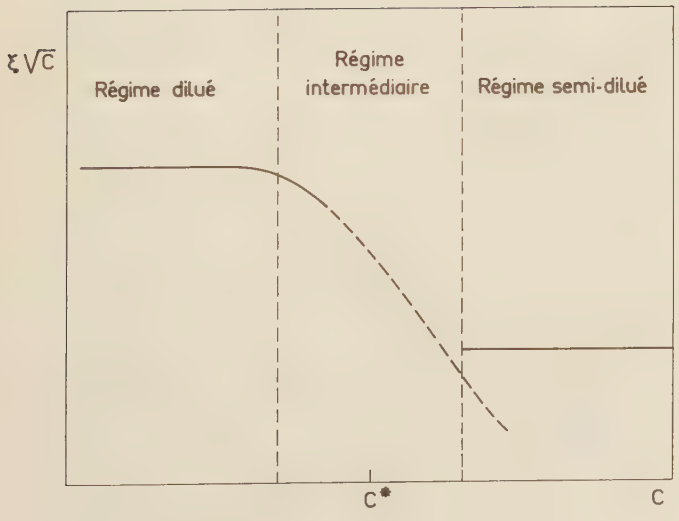
- Fig. 10 -



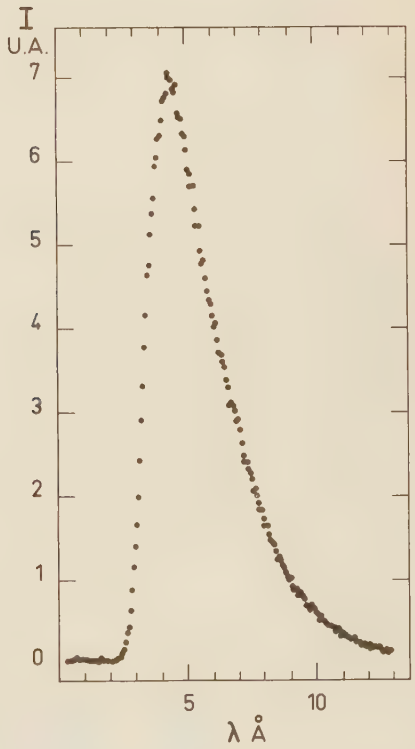
- Fig. 11 -



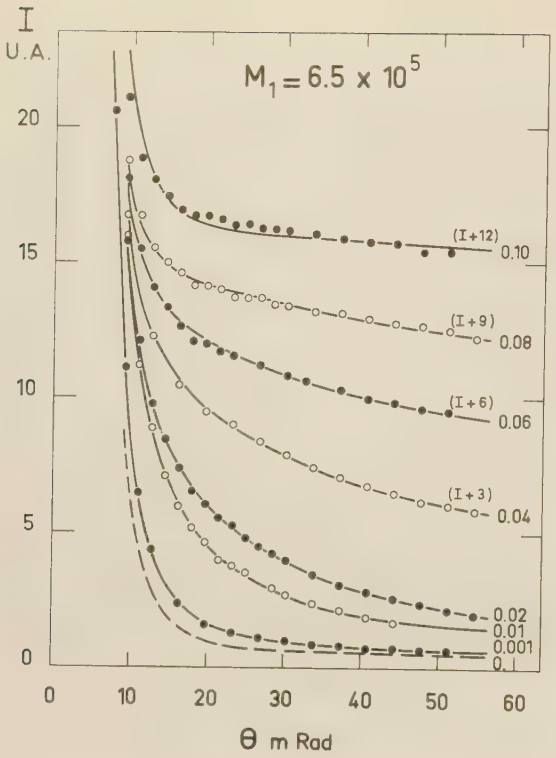
- Fig. 12 -



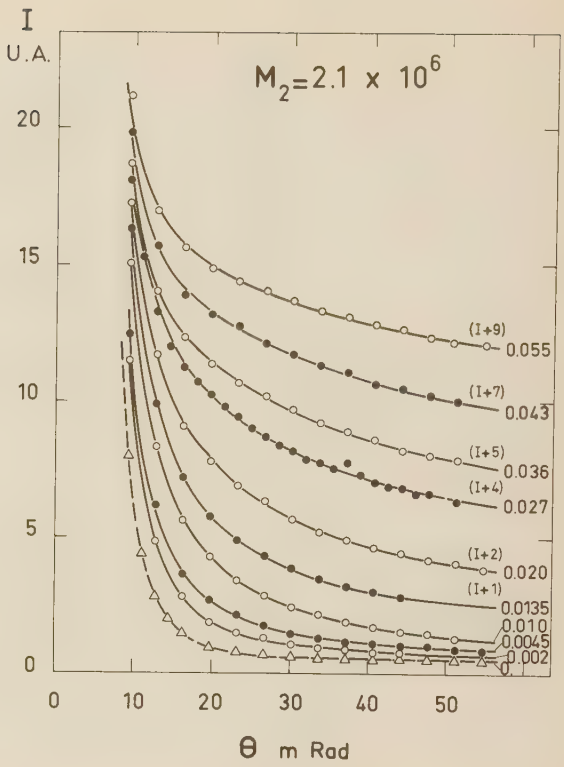
- Fig. 13 -



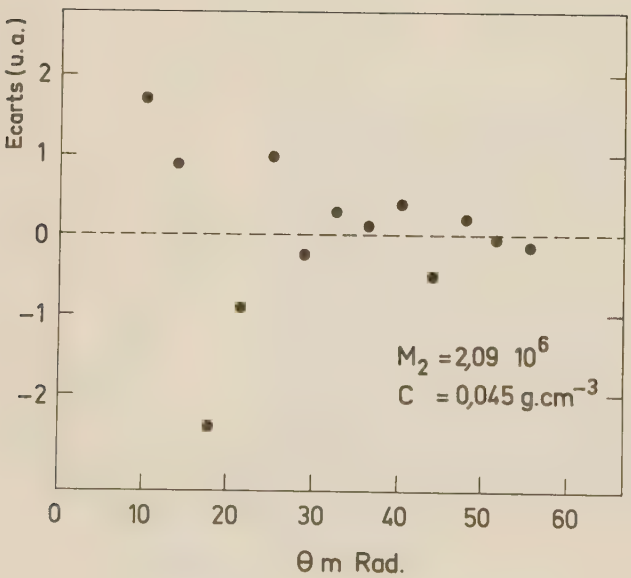
- Fig. 14 -



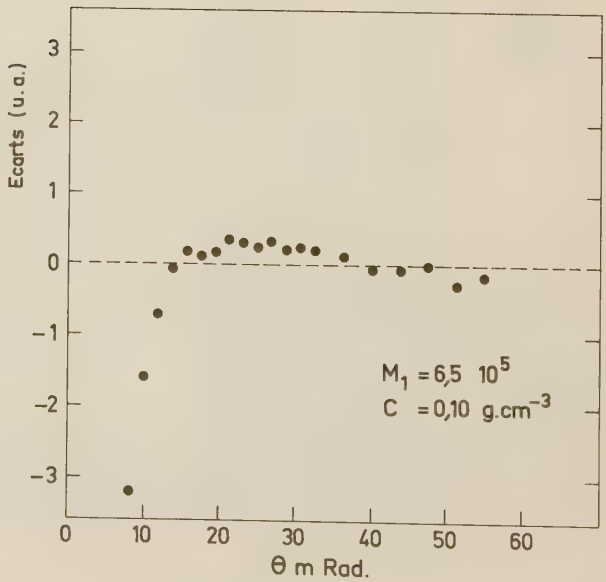
- Fig. 15 -



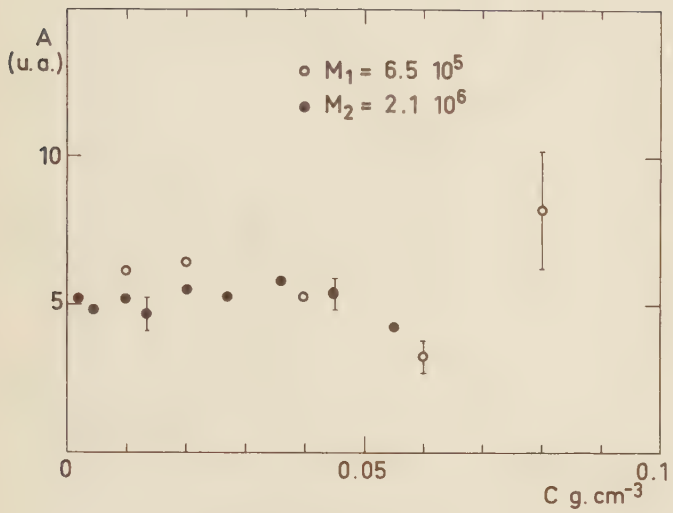
- Fig. 16 -



- Fig. 17 -



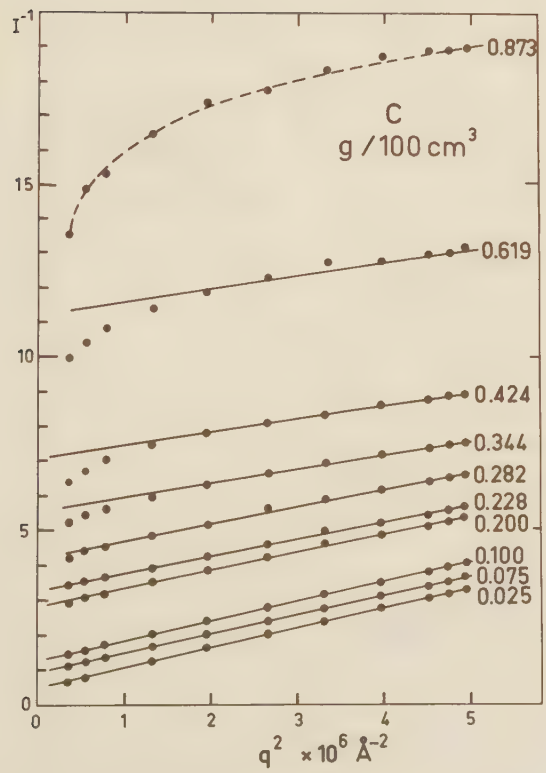
- Fig. 18 -



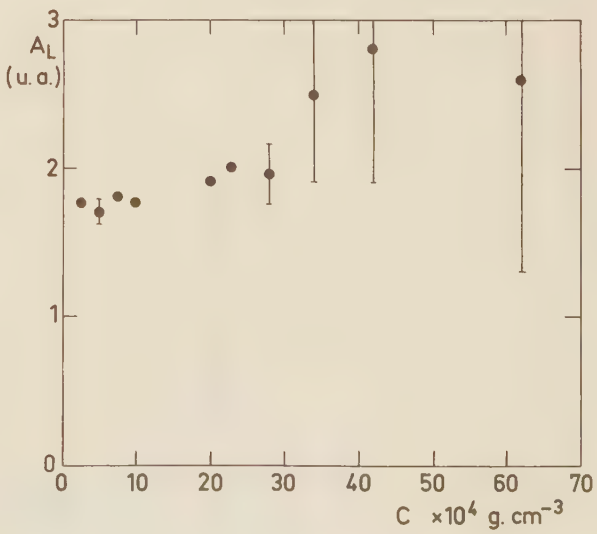
- Fig. 19 -

C g. cm^{-3}	Light Scattering		Neutron Scattering			
	M_w = 7.5 10^6 R_g = 2.200 Å		M_w = 2.1 10^6 R_g = 920 Å		M_w = 6.5 10^5 R_g ~ 510 Å	
	d Å	ξ Å	d Å	ξ Å	d Å	ξ Å
0.00025	3740	1150 ± 70				
0.00050	2980	950 ± 35				
0.00075	2570	780 ± 36				
0.00100	2330	670 ± 23			1026	950 ± 500
0.00200	1850	435 ± 20	1200	417 ± 174		
0.00228	1780	385 ± 15				
0.00282	1630	360 ± 20				
0.00344	1560	270 ± 50				
0.00424	1440	230 ± 50				
0.0045			917	135 ± 9		
0.00619	1270	185 ± 70				
0.010			703	86 ± 3	476	78 ± 4
0.0135			636	76 ± 3		
0.020			557	52 ± 3	378	47 ± 2
0.027			504	42 ± 2		
0.036			456	31 ± 1		
0.040					300	32 ± 1
0.045			433	29 ± 1		
0.055			398	27 ± 2		
0.060					262	29 ± 3
0.080					238	14 ± 1
0.100					221	5 ± 2

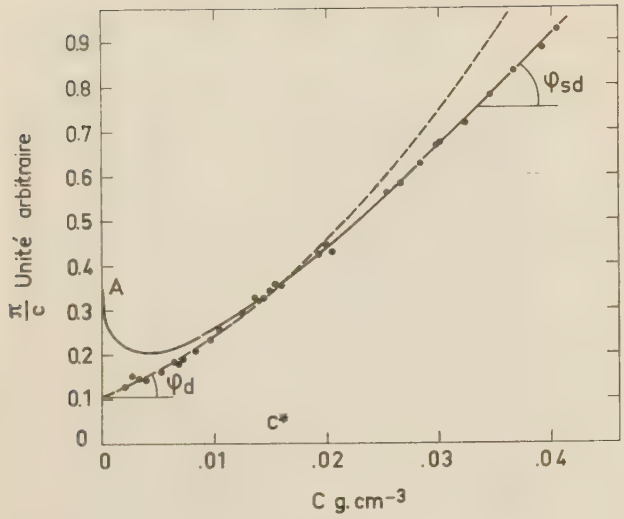
- Fig. 20 -



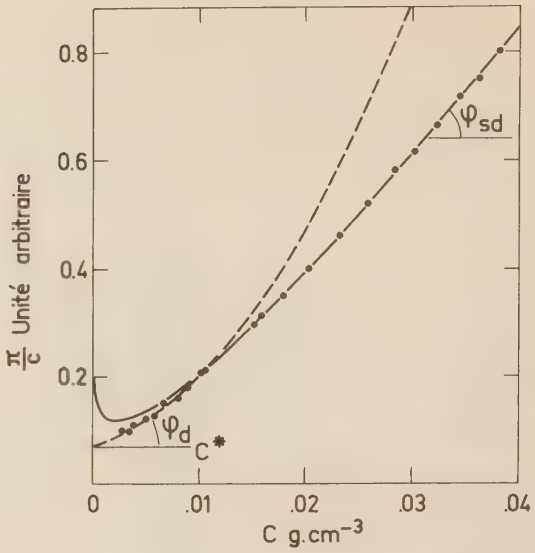
- Fig. 21 -



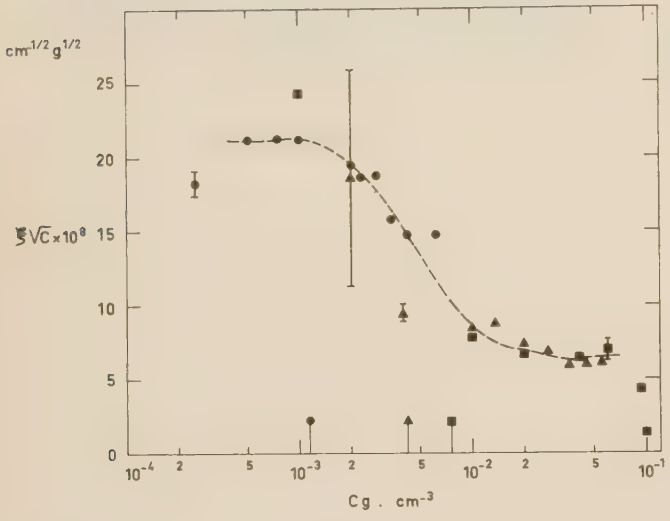
- Fig. 22 -



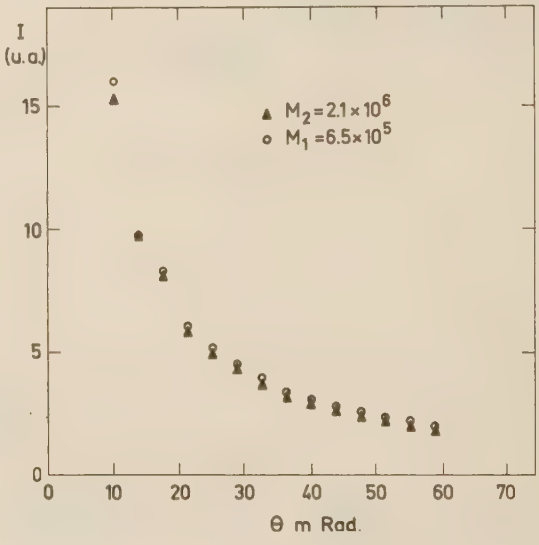
- Fig. 23 -



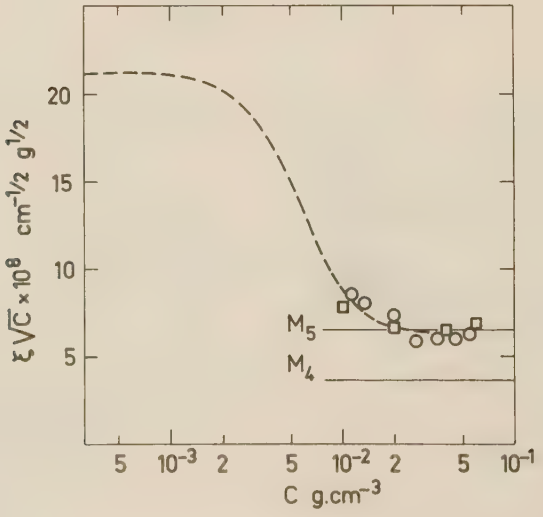
- Fig. 24 -



- Fig. 25 -



- Fig. 26 -



- Fig. 27 -

Vu et Approuvé

PARIS, le 8 janvier 1974

Le Président de l'Université de PARIS VI